

میکرواستخراج و پیش تغلیظ نیکل در نمونه‌های شکلات با نانوجاذب مغناطیسی SrFe₁₂O₁₉@CTAB و اندازه‌گیری با جذب اتمی برق گرمایی

وحید مرتضوی نیک^۱، الهه کنوز^{۲*}، علیرضا فیض بخش^۳ و امیر عبدالله مهرداد شریف^۴

۱. دانشجوی دکتری شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی، تهران، ایران.
۲. دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی، تهران، ایران.
۳. استاد شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی، تهران، ایران.
۴. استادیار شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران.

دریافت: آذر ۹۹ بازنگری: بهمن ۹۹ پذیرش: بهمن ۹۹



10.30495/JACR.2022.689065



20.1001.1.17359937.1400.15.4.10.1

چکیده

دانه‌های کائو حاوی چربی‌های سیرنشده هستند و برای هیدروژن‌دار کردن این چربی‌ها از کاتالیزور نیکل استفاده می‌شود و نیکل می‌تواند با غلظت بالا در شکلات وجود داشته باشد. در این پژوهش، استخراج فاز جامد پختی همراه با روش جذب اتمی برق گرمایی به‌عنوان یک روش جدید برای اندازه‌گیری نیکل در نمونه شکلات به‌کار گرفته شد. در ابتدا نانوجاذب‌های مغناطیسی هگزافریت استرانسیم ساخته شد. سپس سطح آن با ماده سطح‌فعال ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برمید (CTAB) اصلاح و نانوجاذب مغناطیسی SrFe₁₂O₁₉@CTAB تهیه شد. ویژگی‌های جاذب ساخته‌شده با روش‌های تجزیه وزن‌سنجی گرمایی-گرماسنجی پوشی تقاضی (TGA-DSC)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) و میکروسکوپی الکترونی پوشی گسیل میدانی (FESEM) مطالعه شد. سپس، مقدارهای بهینه عامل‌های موثر بر استخراج به‌دست آمد (pH برابر با ۸، مقدار جاذب برابر با ۵۰ میلی‌گرم، محلول (v/v) ۲٪ متانول در نیتریک اسید به حجم ۲ میلی‌لیتر به‌عنوان حلال شستشو). همچنین، نیکل در نمونه‌های حقیقی شکلات در شرایط بهینه پیش‌تغلیظ و با دستگاه جذب اتمی برق گرمایی اندازه‌گیری شد. عامل‌های تجزیه‌ای نیز شامل گستره خطی بودن ۱ تا ۱۰۰ μg l⁻¹، حدتشخیص ۰/۴۵ μg kg⁻¹، درصد بازیافت ۹۷/۸ تا ۱۰۰/۲، انحراف استاندارد نسبی ۰/۲۲ تا ۰/۶۸٪ و عامل پیش‌تغلیظ برابر با ۵۰ تعیین شدند. این روش، روشی ساده، سریع، کم‌هزینه، موثر، بسیار حساس و دوستدار محیط‌زیست برای اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های شکلات است.

واژه‌های کلیدی: نیکل، استخراج فاز جامد پختی، جذب اتمی برق گرمایی، شکلات، SrFe₁₂O₁₉@CTAB

ایکس، طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسما و طیف‌سنجی جرم اتمی است [۱۷ تا ۲۲].

در این پژوهش، از یک جاذب جدید مغناطیسی برای استخراج و پیش‌تغلیظ نیکل در نمونه‌های شکلات با روش میکرواستخراج فاز جامد پخشی استفاده شد. از لیگاند دی‌متیل‌گلی‌اکسیم (DMG^۱) برای گزینش‌پذیری و کاهش استخراج هم‌زمان یون‌های مزاحم دیگر و جاذب مغناطیسی هگزافریت استرانسیم SrFe₁₂O₁₉ اصلاح‌شده با ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برمید (CTAB^۲) به‌برای پیش‌تغلیظ و استخراج نیکل در نمونه‌های شکلات استفاده شد. عامل‌های موثر بر میکرواستخراج فاز جامد پخشی مانند pH، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت لیگاند، حجم نمونه و عامل‌های حلال شویشی بررسی و بهینه شدند. سپس، یون‌های نیکل موجود در نمونه با دستگاه جذب اتمی برق‌گرمایی^۳ اندازه‌گیری شد.

روش تجربی

مواد شیمیایی

همه مواد شیمیایی استفاده‌شده خلوص تجزیه‌ای داشتند و ساخت شرکت مرک بودند. برای تهیه محلول‌ها از آب یون‌زدوده با رسانایی الکتریکی کمتر از $0.06 \mu\text{S cm}^{-1}$ استفاده شد. محلول استاندارد 1000 mg l^{-1} نیکل از نمک تهیه شد. سایر محلول‌ها نیز از رقیق‌سازی این محلول با آب یون‌زدوده به‌دست آمد. دیگر مواد شیمیایی شامل آهن (III) نیترات ۹ آب، استرانسیم نیترات، سیتریک اسید، ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برمید (CTAB)، متانول، اتانول، استونیتریل، دی‌متیل‌گلی‌اکسیم (DMG)، سود، کلریدریک اسید، آب اکسیژنه برای تهیه آب یون‌زدوده با رسانایی کمتر

برخی از مواد طبیعی و مواد غذایی، غنی از نیکل هستند. برای مثال، می‌توان به نخود، لوبیای خشک‌شده، مغز دانه‌ها، فراورده‌های سویا و شکلات تلخ اشاره کرد [۱ و ۲]. شکلات یکی از مواد غذایی است که به بستنی، شیر، کیک و بیسکویت افزوده می‌شود. این فراورده موردعلاقه بسیاری از کودکان تا بزرگسالان است. شکلات به‌طورمعمول از مخلوط کردن دانه‌های کاکائو، شکر، کره، شیر و مواد افزودنی به‌دست می‌آید. [۳] دانه‌های کاکائو یکی از اصلی‌ترین ترکیب‌ها در شکلات است [۴]. دانه‌های کاکائو حاوی چربی، کربوهیدرات‌ها و پروتئین هستند. افزون‌برآن، کاکائو حاوی آنزیم‌ها، ویتامین‌های محلول در آب، استرول‌ها، فسفولیپیدها، مواد معدنی (پتاسیم، منیزیم، مس، آهن و فسفر) و گزانتین (کافئین، تتوبرومین) است [۵]. هیدروژن‌دار کردن چربی‌های سیرنشده با به‌کارگیری کاتالیست نیکل انجام می‌گیرد [۶ و ۷]. نیکل می‌تواند با غلظت بالا در شکلات وجود داشته باشد. در بین فلزهای واسطه، نیکل عنصر مهم برای برخی آنزیم‌ها است. با این حال نیکل و ترکیب‌های آن موجب سرطان‌های دستگاه تنفسی می‌شود. همچنین، بیماری‌های پوستی و واکنش‌های آلرژیک موثر بر اثر تماس با این عنصر گزارش شده است [۸].

مقدار نیکل در شکلات 0.05 تا 10.3 mg kg^{-1} است که بیشترین فلز سمی در این ماده غذایی است [۹ و ۱۰]. روش‌های متفاوتی برای جداسازی و پیش‌تغلیظ نیکل وجود دارد [۱۱]. استخراج فاز مایع، استخراج فاز جامد، استخراج رسوبی و استخراج نقطه ابری که با روش‌های دیگر برای اندازه‌گیری یون‌های فلزی همراه می‌شود [۱۲ تا ۱۶]. در ادامه از روش‌های دستگاهی گسترده‌ای برای سنجش یون‌های فلزی در نمونه‌ها استفاده می‌شود که شامل طیف‌سنجی جذب اتمی، طیف‌سنجی فلورسانس اتمی، طیف‌سنجی پرتو

1. Dimethylglyoxime (DMG)

2. Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)

3. Electrothermal- atomic absorption spectrometry (ET-AAS)

از $0.106 \mu\text{s cm}^{-1}$ (در دمای 25°C) از دستگاه آب یونزدا شرکت Evoqua ساخت ایتالیا استفاده شد. دستگاه‌ها

دستگاه جذب اتمی برق‌گرمایی مدل PinAAcle 900T ساخت شرکت Perkinelmer آمریکا با هالوکاتد لامپ نیکل (طول موج ۲۳۲ نانومتر) و پهنای دریچه ۰/۲ نانومتر برای اندازه‌گیری نیکل نمونه‌ها به کار گرفته شد. برنامه دمایی مربوط در جدول ۱ ارایه شده است.

جدول ۱ برنامه دمایی مربوط به شرایط کاری دستگاه جذب اتمی برق‌گرمایی برای اندازه‌گیری نیکل نمونه‌ها

وضعیت	دما و زمان
خشک کردن	100°C (۳۰s)
خاکسترسازی	1100°C (۳۰s)
اتمی کردن	2300°C (۵s)
تمیزکاری	2500°C (۳s)

دیگر دستگاه‌ها شامل pH متر مدل ۷۸۰ ساخت شرکت Metrohm سوئیس، حمام فراصوت مدل ZM ساخت شرکت Bandelin آلمان، همزن مدل ۱۰۱۰ ساخت شرکت Heidolph آلمان، ترازوی تجزیه‌ای مدل MS۱۰۴ ساخت شرکت Mettler سوئیس، دستگاه هضم میکروبیو مدل TOP wave ساخت شرکت Analytical jena آلمان، آهن‌ریبا با قدرت ۲ تسلا با ابعاد $5 \times 5 \times 5 \text{ Cm}$ ، طیف‌سنج (FTIR) مدل ۸۷۰۰ ساخت شرکت Thermo-Nicolet، میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM) مدل VP-۵۰۰ ساخت شرکت zeiss-sigma، پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD) مدل P ساخت شرکت-STOE STADI مجهز به منبع پرتو ایکس مس (1.56 \AA) $\text{CuK}\alpha$ ، با اندازه گام 0.02° در گستره 2θ بین 20° تا 90° برای تهیه الگو پراش X نانوذره‌ها، مغناطیس‌سنج نمونه

ارتعاشی (VSM^۴) مدل ۱۱۰۰ ساخت شرکت WEISTRON دستگاه تجزیه وزن‌سنجی گرمایی-گرماسنجی پویشی تفاضلی (TGA-DSC) مدل ۱۷۵۰ ساخت شرکت SETARAM، کوره الکتریکی ساخت شرکت آذر کوره ایران به کار گرفته شدند.

ساخت نانوذره‌های مغناطیسی هگزافریت استرانسیم $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

با نسبت استوکیومتری $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ و $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ مشخص در آب یون‌زدوده حل شدند. سپس سیتریک اسید به آن افزوده و هم‌زده شد تا pH محلول ۷ شود. محلول به‌دست آمده تا دمای 70°C گرمادهی شد تا محلول به صورت گران‌رو و ژله‌ای تبدیل شود. محلول گران‌رو ژله‌ای با سرعت 5°C min^{-1} در کوره الکتریکی تا رسیدن به دمای 900°C و برای مدت ۳ ساعت در این دما گرمادهی شد تا فاز هگزافریت استرانسیم به‌صورت پودر جامد به‌دست آید [۲۳ و ۲۴].

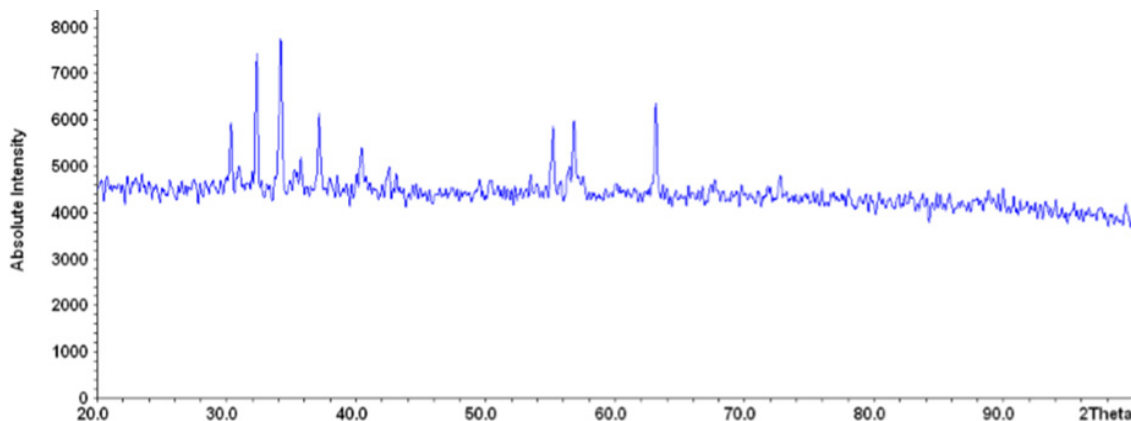
ساخت نانوذره‌های مغناطیسی هگزافریت استرانسیم اصلاح‌شده $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}@CTAB$

برای اصلاح سطح نانوجاذب هگزافریت استرانسیم ساخته‌شده، ۴ میلی‌لیتر محلول CTAB (w/v) ۰/۲٪ به ۶۰۰ میلی‌گرم جاذب هگزافریت استرانسیم افزوده و مخلوط به‌دست‌آمده در ۵۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده رقیق شد [۲۵]. مخلوط به‌دست‌آمده به‌مدت ۵ دقیقه با تکاننده هم‌زده شد. سپس، رسوب به‌دست آمده با یک آهن‌ریبا که در خارج از ظرف نگه داشته می‌شد، جمع‌آوری و با آب مقطر شسته شد. آماده‌سازی نمونه‌ها برای آماده‌سازی نمونه‌های شکلات ۸۵٪، شکلات ۷۵٪، شکلات ۵۵٪ و شکلات معمولی، ۳۰٪ میلی‌گرم از هر کدام از نمونه‌ها به‌طور جداگانه به لوله‌های تفلن ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل شدند. سپس، به هریک از

نتیجه‌ها و بحث

بررسی الگوی پراش پرتو X

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس برای جاذب ساخته شده را نشان می‌دهد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که فاز هگزافریت استرانسیم به‌طور کامل تشکیل شده، به‌علاوه پیک‌ها با نمونه استاندارد ICCD شماره کارت ۰۱-۰۸۴-۱۵۴۳ برای نوع M هگزافریت استرانسیم همخوانی دارد. می‌توان نتیجه گرفت سامانه بلوری جاذب ساخته شده هگزاگونال و از آنجا که هیچ ناخالصی در آن مشاهده نمی‌شود، خالص است.



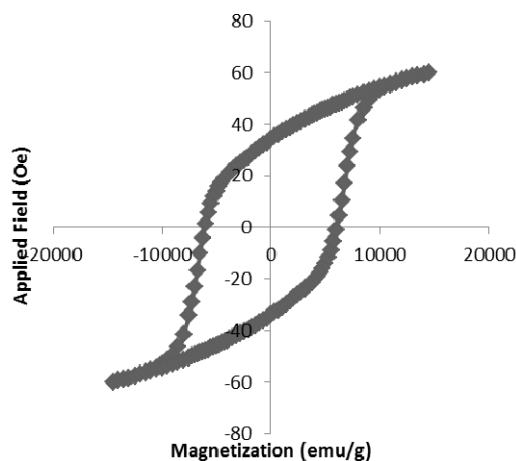
شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس جاذب $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

نمودار مغناطیسی به وجود نیاورده است. مقدار سیرشدگی مغناطیسی به‌دست آمده برای $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ نشان دهنده توانایی بالای قدرت مغناطیسی نانوذره‌ها برای فرایند استخراج فاز جامد مغناطیسی و همچنین، جمع‌آوری سریع این نانوذره‌های پخش شده از محلول استخراجی با اعمال یک آهن‌ربای خارجی است.

لوله‌ها ۶ میلی‌لیتر نیتریک اسید ۶۵٪ و ۲ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ افزوده شد. لوله‌های هضم در جایگاهشان در آون دستگاه هضم قرار گرفتند و نمونه‌ها هضم شدند. هریک از این نمونه‌های هضم شده به بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتر منتقل و پس از سرد شدن با نیتریک اسید 1 mol l^{-1} به حجم رسانده و پیش از استفاده در دمای 4°C نگهداری شد. برای استخراج نیکل از نمونه‌ها، استخراج از هر نمونه هضم شده با اعمال شرایط بهینه انجام و جاذب با ۲ میلی‌لیتر متانول-نیتریک اسید (۲٪ (v/v) شسته شد. سپس جذب محلول‌ها با طیف‌نورسنج جذب اتمی برق‌گرایی اندازه‌گیری شد.

بررسی ویژگی مغناطیسی نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح شده از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) برای مطالعه رفتار مغناطیسی نانوذره‌های $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ خالص در دمای اتاق استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، حلقه پسماندی در نمودار مغناطیسی برای نانوذره وجود ندارد، که نشان دهنده رفتار فری مغناطیسی نانوذره‌ها باشد. سیرشدگی مغناطیسی نیز برای نانوذره‌های آهن اکسید خالص 1 emu l^{-1} به‌دست آمده است. همچنین، در شکل دیده می‌شود نانوذره‌های آهن اکسید هیچ‌گونه تغییری در

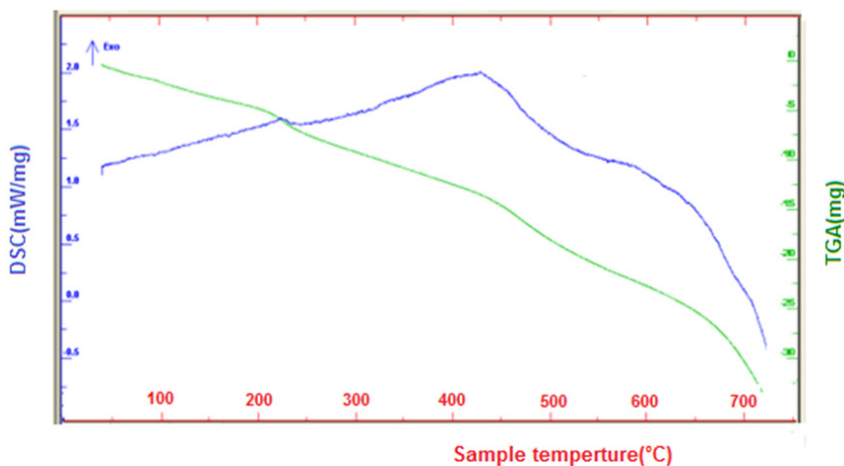
داده شده است. در نمودار TGA سه مرحله کاهش وزنی مشاهده می‌شود. نخستین کاهش وزنی در گستره دمایی ۱۰۰ تا ۲۰۰ °C با یک قله گرماگیری در نمودار DSC که مربوط به از دست رفتن رطوبت است که به علت از دست رفتن مولکول‌های آب جذب سطحی شده و به دام افتاده در بلور نانوذره‌های $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ است. دومین کاهش وزن در گستره ۲۵۰ تا ۴۵۰ °C در منحنی TGA و یک قله گرمادهی در نمودار DSC در ۴۲۹ °C که می‌تواند مربوط به فرایند تخریب، شکستن پیوند و سوختن ترکیب‌های آلی باقی‌مانده و همچنین، به علت تبدیل شدن شکل هیدروکسید فلزی به اکسید باشد [۲۶]. سومین مرحله کاهش وزن در گستره ۶۰۰ تا ۷۰۰ °C است که می‌تواند مربوط به تشکیل هگزا فیریت استرانسیم باشد.



شکل ۲ نمودار رفتار مغناطیسی نانوذره‌های $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

مطالعه پایداری دمایی

در شکل ۳ نمودارهای TGA-DSC برای مطالعه پایداری دمایی هگزا فیریت استرانسیم با آنالیز دمایی نشان



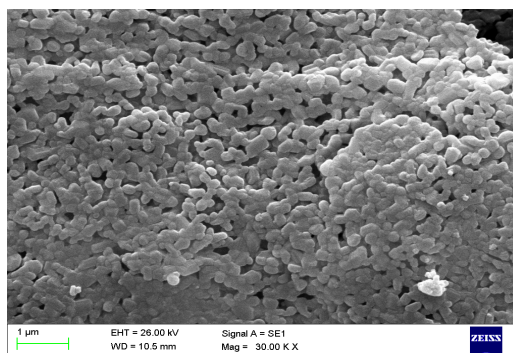
شکل ۳ نمودارهای TGA-DSC جاذب مغناطیسی $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

است. همان‌طور که در این تصویر مشاهده می‌شود، ذره‌های کروی شکل بدون کلوخه‌ای شدن با اندازه کمتر از ۱۵ نانومتر به دست آمده است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی FESEM

ریخت‌شناسی نانوذره‌های ساخته شده با میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM) انجام شد. تصویر FESEM نانوذره‌های خالص در شکل ۴ نشان داده شده

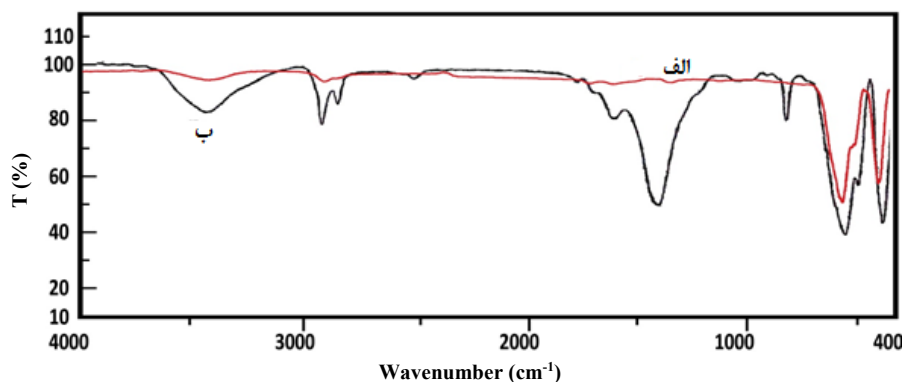
در شکل ۵ آمده است. نتیجه‌های طیف‌های به‌دست‌آمده اطلاعات کلی از ماهیت گروه‌های عاملی درگیر در نمونه را نشان می‌دهد. در طیف FTIR نانوذره‌های $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ خالص (شکل ۵-الف) سه نوار دیده می‌شود که شامل یک نوار پهن در ناحیه 3500 cm^{-1} که مشخصه نوار ارتعاشی کششی -OH و نوارهای مشاهده شده در 588 و 435 cm^{-1} مشخصه ارتعاش‌های Fe-O است. در طیف FTIR نانوذره‌های اصلاح‌شده (شکل ۵-ب) نوار ارتعاش پیوند C-N مربوط به CTAB در گستره 2885 تا 2925 cm^{-1} ظاهر شده است. پس می‌توان نتیجه گرفت که اصلاح سطح با CTAB به طور موثری صورت گرفته است [۲۷ و ۲۸].



شکل ۴ تصویر FESEM جاذب مغناطیسی $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

طیف FTIR

طیف FTIR از نانوذره‌های خالص $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ و نانوذره‌های اصلاح‌شده $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}@CTAB$ گرفته شد که



شکل ۵ طیف‌های FTIR نانوذره‌های $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (الف) و نانوذره‌های $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}@CTAB$ (ب)

مطالعه شرایط بهینه از رابطه بازیابی استخراج ER استفاده شد. مقدار ER را می‌توان از معادله ۱ محاسبه کرد.

$$ER\% = \frac{C_1 \times V_1}{C_0 \times V_0} \times 100 \quad (1)$$

که در این معادله، C_0 غلظت اولیه آنالیت، C_1 غلظت آنالیت در فاز واجذب، V_0 حجم اولیه آنالیت، و V_1 حجم فاز واجذب است.

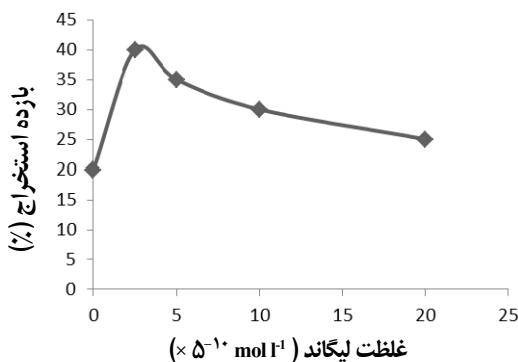
بهینه‌سازی عوامل متفاوت بر پیش‌تعلیظ یون‌های فلزی با نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح‌شده

برای بهینه‌سازی عامل‌های موثر pH، مقدار جاذب، زمان استخراج، مقدار لیگاند، نوع و مقدار حلال شوینده، زمان شستشو و حجم حدی نمونه (حداکثر حجم حلال در مقدار ثابت نمونه که استخراج در شرایط بهینه در آن صورت می‌پذیرد) بررسی شدند. تمام آزمایش‌های بهینه‌سازی سه مرتبه تکرار شدند. برای

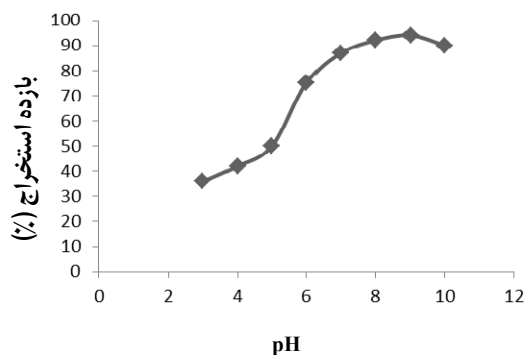
تعیین pH بهینه برای بازده استخراج نیکل

در شکل ۶ نتیجه‌های بررسی اثر pH در گستره ۳ تا ۱۰ نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در pH ۱۰ اسیدی مقدار بازده استخراج کم است. علت این مسئله را می‌توان به رقابت بین H^+ و $Ni(II)$ در واکنش با زوج الکترون‌های مستقر بر لیگاند نسبت داد. در pH بالاتر غلظت H^+ کاهش می‌یابد. در نتیجه، برهم‌کنش یون‌های نیکل با لیگاند بیشتر می‌شود و بازده استخراج بهبود می‌یابد. همچنین، رقابتی بین یون‌های H^+ و $Ni(II)$ برای جذب شدن بر جاذب وجود دارد و موجب کاهش مقادیر جذب یون $Ni(II)$ می‌شود. در محیط قلیایی بالاتر یون‌های OH^- با یون $Ni(II)$ واکنش داده و تشکیل ساختارهای رسوبی $Ni(OH)^+$ و $Ni(OH)_2$ در درون محلول می‌کند که در نتیجه بازده استخراج کاهش می‌یابد [۲۹ و ۳۰]. بنابراین، pH برابر با ۸ به‌عنوان مقدار بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

لیگاند تا $10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \times 2/5$ بازده استخراج افزایش و سپس کاهش می‌یابد. در مقادیر کم لیگاند به علت کافی نبودن لیگاند برای برهم‌کنش کامل با یون نیکل، بازده استخراج پایین است. در غلظت‌های بالاتر از $10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \times 2$ لیگاند، بازده استخراج با توجه به اینکه در کمپلکس نیکل با DMG نسبت لیگاند به اتم مرکزی ۲:۱ است. بنابراین، به ازای هر مول $Ni(II)$ ، ۲ مول لیگاند برای تشکیل کمپلکس مصرف می‌شود. تا زمانی که $Ni(II)$ در محلول موجود است با لیگاند تشکیل کمپلکس می‌دهد و بازده افزایش می‌یابد. پس از اینکه نیکل موجود در محلول به کمپلکس تبدیل شد با افزایش لیگاند به محلول به‌صورت اضافی در محلول باقی می‌ماند و به‌علت تشکیل نشدن کمپلکس، بازده کاهش می‌یابد. از این رو، غلظت $10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \times 2/5$ لیگاند برای غلبه بر مزاحمت سایر گونه‌های قابل استخراج و افزایش گزینش‌پذیری، به‌عنوان غلظت بهینه لیگاند انتخاب شد.



شکل ۷ نمودار بررسی اثر غلظت لیگاند DMG بر بازده استخراج نیکل



شکل ۶ نمودار بررسی اثر pH بر بازده استخراج نیکل

اثر مقدار جاذب بر بازده استخراج نیکل

مقادیر جاذب از ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در ۲۵ میلی‌لیتر محلول حاوی $Ni(II)$ بررسی شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده در شکل ۸ نشان داده شده است. یکی از عوامل مهم بر استخراج، پیش‌تغلیظ و مقدار بازداری یون $Ni(II)$ جاذب

اثر غلظت لیگاند بر بازده استخراج نیکل

اثر مقدار لیگاند دی‌متیل‌گلی‌اکسیم (DMG) بر بازده استخراج از ۰ تا $10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \times 2$ بررسی شد. نتیجه بررسی اثر لیگاند بر بازده استخراج در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت



شکل ۹ نمودار بررسی اثر زمان تماس بر بازده استخراج نیکل

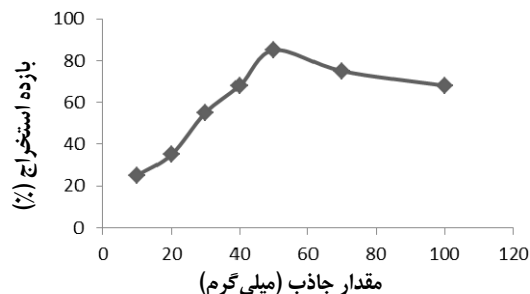
اثر نوع، حجم و زمان تماس حلال شوینده بر بازده استخراج نیکل

یک حلال شوینده مناسب می‌بایست توانایی بالا برای شویش کامل جاذب که آنالیت بر آن جذب شده است را داشته باشد [۳۲]. بنابراین، باید از حلالی استفاده کرد که در کمینه حجم، بیشینه غلظت آنالیت از روی جاذب واجذب کند. در این پژوهش، با توجه به نوع فاز جامد از چهار محلول استونیتریل-نیتریک اسید (V/V) ۲٪، متانول-نیتریک اسید (V/V) ۲٪، اتانول-نیتریک اسید (V/V) ۲٪، آب-نیتریک اسید (V/V) ۲٪ برای مقایسه استفاده شد. نتیجه‌ها در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که نتیجه‌ها نشان می‌دهد متانول-نیتریک اسید (V/V) ۲٪ بیشترین بازده استخراج را دارد.



شکل ۱۰ نمودار بررسی اثر نوع حلال شوینده بر بازده استخراج نیکل

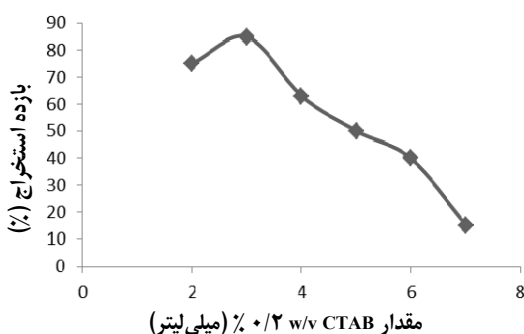
است. در غلظت‌های ثابتی از یون‌های Ni(II)، هرچه مقدار جاذب بیشتر باشد سطح و جایگاه بیشتری از جاذب در اختیار یون Ni(II) قرار می‌گیرد. در هنگامی که مقدار جاذب بسیار پایین باشد پس از سپردن سطح جاذب با کمپلکس‌های نیکل، مقادیر اضافی کمپلکس در محلول باقی می‌ماند [۳۱]. در شکل ۸ همان‌طور که نشان داده شده است در مقادیر کمتر از ۵۰ میلی‌گرم، به علت کافی نبودن مقدار جاذب برای استخراج کامل کمپلکس نیکل، بازده استخراج پایین است. هنگامی که از مقادیر زیاد جاذب برای استخراج استفاده می‌شود احتمال دارد مقدار استخراج بالا برود ولی شویش کامل جاذب با حلال شوینده صورت نمی‌گیرد و بازده کاهش می‌یابد. بنابراین، مقدار ۵۰ میلی‌گرم، به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.



شکل ۸ نمودار بررسی اثر مقدار جاذب بر بازده استخراج نیکل

اثر زمان تماس بر بازده استخراج

یکی از عامل‌های مهم تاثیرگذار در فرایند استخراج، زمان تماس نمونه با جاذب است. اثر زمان تماس در گستره ۵ تا ۲۵ دقیقه بررسی شد. نتیجه‌های به‌دست آمده در شکل ۹ نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد در ۱۵ دقیقه ابتدا، بازده استخراج افزایش می‌یابد و پس از ۲۰ دقیقه مقدار بازده استخراج کاهش می‌یابد. بنابراین، ۱۵ دقیقه به‌عنوان زمان تماس بهینه انتخاب شد.



شکل ۱۲ نمودار بررسی اثر مقدار CTAB بر بازده استخراج نیکل

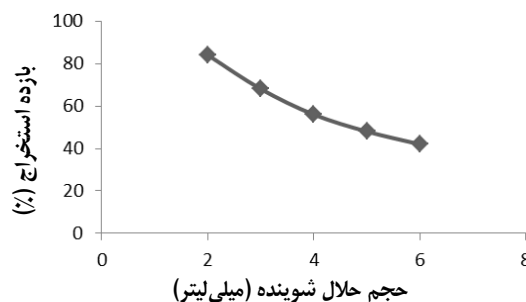
بررسی اثر حجم نمونه

برای دستیابی به بیشترین مقدار پیش تغلیظ اثر حجم نمونه بررسی شد [۳۳]. در این مطالعه با ثابت نگه داشتن مقدار یون‌های Ni(II) در حجم‌های متفاوت، بالاترین حجم قابل استفاده به دست آمد. برای این بررسی، حجم‌های متفاوت از ۱۰ تا ۲۵۰ میلی لیتر در مقدار ثابت 10 mg l^{-1} یون Ni(II) در شرایط بهینه استخراج، بازده استخراج محاسبه شد. برپایه نتیجه‌های به دست آمده، بازده استخراج در مقادیر بالاتر از ۱۰۰ میلی لیتر کاهش می‌یابد. بنابراین، حجم حد ۱۰۰ میلی لیتر است و با توجه به حجم شویش ۲ میلی لیتر عامل پیش تغلیظ روش، ۵۰ محاسبه می‌شود.

استخراج نیکل با نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح شده با CTAB

نمونه حاوی نیکل به حجم ۲۵ میلی لیتر در یک ارلن مایر قرار گرفت. $10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \times 5$ لیگاند دی‌متیل‌گلی‌اکسیم و ۵۰ mg جاذب $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\text{NPs}$ و ۳ میلی لیتر محلول ۰/۲ (w/v) از CTAB به آن افزوده شد. pH محلول بر ۸ تنظیم شد. سپس مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. در ادامه، با یک آهن‌ربای قوی که در زیر ارلن مایر قرار گرفت فاز ساکن از فاز آبی جدا شد. سپس، برای واجذب آنالیت، ۲ میلی لیتر محلول متانول-نیتریک اسید (v/v) ۲٪ به آن افزوده و ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. در نهایت با یک آهن‌ربای

حجم اثر حلال شویش بر واجذب یون‌های نیکل جذب شده بر نانوذره‌های مغناطیسی $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\text{@CTAB}$ مورد مطالعه قرار گرفت. حجم‌های متفاوت ۲ تا ۷ میلی لیتر محلول متانول-نیتریک اسید (v/v) ۲٪ بررسی شد. نتیجه‌ها در شکل ۱۱ نشان داده شده است. برپایه نتیجه‌های به دست آمده در مقدار ۲ میلی لیتر بالاترین مقدار بازده استخراج صورت گرفته که به‌عنوان حجم حلال شوینده انتخاب شد.



شکل ۱۱ نمودار بررسی اثر حجم حلال شوینده بر بازده استخراج نیکل

اثر مدت شویش در مدت‌های متفاوت ۵ تا ۲۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که مدت شویش اثر چندانی بر بازده استخراج ندارد. از این رو، ۱۵ دقیقه، به عنوان مدت شویش بهینه انتخاب شد.

بررسی مقدار اصلاح کننده CTAB

برای اصلاح سطح هگزافریت استرانسیم ساخته شده، از ماده سطح فعال CTAB استفاده شد. اصلاح سطح این جاذب، مانع از تجمع هگزافریت استرانسیم و ایجاد حالت کلوخه‌ای در محلول و افزایش بازده استخراج می‌شود. برای اصلاح کامل سطح هگزافریت استرانسیم مقدار CTAB که نقش اصلاح کننده را دارد، بررسی شد. نتیجه‌ها در شکل ۱۲ نشان داده شده است. با تغییر مقدار CTAB در گستره ۲ تا ۷ میلی لیتر محلول ۰/۲ (w/v) نتیجه‌ها نشان می‌دهد، مقدار ۳ میلی لیتر به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

برای این پژوهش استفاده شد. محاسبه غلظت نیکل با استفاده از منحنی واسنجی مرتبط با آن انجام شد. دقت و صحت روش اندازه‌گیری به صورت انحراف استاندارد از مقدار افزوده‌شده برای نمونه‌های شکلات انجام شد. نتیجه‌ها در جدول‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است.

جدول ۲ بررسی اثر مزاحمت یونی بر بازده استخراج نیکل

Ni(II)		یون مزاحم
بازده استخراج (%)	افزوده شده (mg l ⁻¹)	
۹۶٫۱	۲۰	F ⁻
۹۴٫۷	۲۰	I ⁻
۹۷٫۲	۲۰	Cl ⁻
۹۵٫۲	۲۵	Br ⁻
۹۳٫۶	۲۵	NO ₃ ⁻
۹۲٫۸	۲۵	CO ₃ ⁻
۹۵٫۷	۲۵	Na ⁺
۹۴٫۳	۲۵	K ⁺
۹۸٫۴	۲۵	Li ⁺
۹۲٫۷	۲۵	Ca ²⁺
۹۸٫۳	۲۵	Ba ²⁺
۹۶٫۴	۲۰	Mg ²⁺
۹۴٫۸	۵	Fe ⁺³
۹۲٫۳	۱۰	Pb ²⁺
۹۸٫۱	۵	Cu ²⁺
۹۷٫۶	۵	Co ²⁺
۹۲٫۷	۱۰	Mn ²⁺

قوی فاز ساکن از فاز آلی جدا شد. سپس، جذب آن با دستگاه جذب اتمی برق‌گرمایی اندازه‌گیری شد.

بررسی اثر مزاحمت یونی

اثر مزاحمت فقط می‌تواند در مرحله استخراج بیان شود [۳۴]. برای بیان مزاحمت یون‌های متفاوت بر جذب عنصر فلزی، غلظت‌های متفاوتی از یون‌های متفاوت به ۲۵ میلی‌لیتر محلول‌های حاوی کاتیون نیکل افزوده شد. در شرایط بهینه استخراج صورت گرفت و سپس اندازه‌گیری انجام شد. نتیجه‌ها نشان داد که اثر مزاحمت بر استخراج محلول حاوی نیکل پایین و گزینش‌پذیری بالا است. نتیجه‌های این بررسی در جدول ۲ آورده شده است.

سازوکار جذب نیکل بر نانوجاذب $SrFe_{12}O_{19}@CTAB$

سازوکارهای برهم‌کنشی چندگانه برای جذب نیکل پیشنهاد شده است. این سازوکارها مانند برهم‌کنش ایستابرقی [۳۵]، تبادل یون [۳۶]، جذب فیزیکی [۳۷]، برهم‌کنش اسید و باز (سخت/نرم) [۳۸ و ۳۹] و تشکیل کمپلکس است. یون‌های فلزی نیکل با لیگاند DMG کمپلکس تشکیل می‌دهد. در مرحله بعد کمپلکس فلز تشکیل‌شده با زنجیر بلند به‌دست‌آمده از مولکول‌های CTAB که در سطح جاذب قرار دارند، بر سطح جاذب جذب می‌شود. سازوکار جذب گونه‌های فلزی با جاذب شامل سه مرحله است: الف) انتقال از محلول به سطح بیرونی جاذب، ب) انتشار از منافذ که در سطح بیرونی جاذب است به داخل منافذ و ج) انتشار از منفذ به سطح داخلی جاذب [۴۰ و ۴۱].

بررسی کارایی روش در اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های حقیقی

کاربرد روش میکرواستخراج با فاز جامد پختی مغناطیسی در تجزیه نیکل در نمونه‌های شکلات ارزیابی شد. انواع متفاوت شکلات ۵۵، ۷۵ و ۸۵٪ و شکلات معمولی

جدول ۳ کارایی روش در اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های حقیقی

انحراف استاندارد (%)	بازده استخراج (%)	نیکل		نمونه حقیقی ($\mu\text{g kg}^{-1}$)		نمونه‌ها
		اندازه‌گیری شده ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	افزوده شده ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	انحراف استاندارد (%)	مقدار	
۰٫۴۳	۹۹٫۷	۵۶٫۹۶	۵۰/۰۰	۵٫۳	۷٫۰۹	شکلات ۵۵٪
۰٫۴۰	۹۷٫۸	۶۱٫۲۳	۵۰/۰۰	۸٫۳	۱۲٫۳۲	شکلات ۷۵٪
۰٫۶۸	۱۰۰٫۲	۶۹٫۱۲	۵۰/۰۰	۲٫۵	۱۹٫۰۲	شکلات ۸۵٪
۰٫۲۲	۹۹٫۰	۶۰٫۱۵	۵۰/۰۰	۳٫۱	۱۰٫۱۵	شکلات معمولی

آماده‌سازی نمونه، نمونه تهیه‌شده به نسبت ۱:۱۰ برای آنالیت در گستره خطی روش، رقیق شد. سپس، روش پیشنهادی بر نمونه‌های تهیه شده اعمال شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده همخوانی خوبی با مقادیر گزارش شده برای تجزیه داشتند. از نظر آماری مقادیر t_{crit} (برای درجه آزادی ۲ در سطح اطمینان ۹۵٪) بالاتر از مقادیر t_{exp} بود. این نشان می‌دهد که هیچ خطای قابل‌توجهی در نتیجه‌ها وجود ندارد. نتیجه‌ها در جدول ۵ ارایه شده‌اند.

در مطالعه دیگر، درستی با مقایسه کردن غلظت‌های اسمی با غلظت به‌دست آمده تعیین شد. دقت (توصیف شده به‌صورت انحراف استاندارد نسبی، RSD) با انجام مطالعه بر تکرارپذیری (دقت در طول روز) و تکثیرپذیری (دقت بین روز) طی ۱ روز و در سه روز متفاوت دیگر به‌دست آمد. تعداد ۳ با تکرار آزمایش در غلظت‌های $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ ، $30 \mu\text{g kg}^{-1}$ و $70 \mu\text{g kg}^{-1}$ انجام شد. بهره‌وری و تکثیرپذیری قابل‌قبولی برای همه آنالیت‌ها در گستره بازیابی به‌دست آمد. نتیجه‌ها دقت و تکرارپذیری تجزیه نیکل در نمونه‌های شکلات در جدول ۶ ارایه شده است.

جدول ۴ مقادیر شاخص‌های تجزیه‌ای روش برای اندازه‌گیری نیکل

عامل‌ها	Ni(II)
خطی بودن ($\mu\text{g l}^{-1}$)	۱-۱۰۰
حد تشخیص ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	۰٫۴۵
حد کیفی شدن ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	۱٫۵۰
بازده استخراج (%)	۹۷٫۸-۱۰۰٫۲
دقت (انحراف استاندارد نسبی٪)	۰٫۲۲-۰٫۶۸
عامل پیش‌تغلیظ	۵۰
حجم نمونه (ml)	۱۰۰

بررسی اعتبار روش

آزمایش اعتبارسنجی بایستی پیش از به‌کارگیری این روش برای تجزیه نمونه‌های شکلات انجام شود. برای تایید این روش، دو مطالعه انجام شد. نخستین مطالعه تجزیه نمونه‌های شکلات ۸۵٪ حاوی مقادیر یون نیکل بود که توسط آزمایشگاه استاندارد سازمان غذا و داروی ایران انجام شد. مقادیر یون نیکل توسط این آزمایشگاه اندازه‌گیری و غلظت یون‌های ذکرشده گزارش شد. برپایه روشی که پیش‌ازاین، توضیح داده شد، نمونه استاندارد تهیه شد. پس از

جدول ۵ مقایسه مقادیر گزارش توسط آزمایشگاه استاندارد با نمونه‌های استاندارد

نمونه	مقدار گزارش شده* ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	اندازه‌گیری شده** ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	انحراف استاندارد نسبی (%)	بازده (%)	f_{exp}^{***}
شکلات ۸۵٪	Ni(II) ۶۳	Ni(II) 73.25 ± 1.65	Ni(II) ۱,۸۵	Ni(II) ۹۸,۴	Ni(II) ۳,۲۱

* پس از آماده سازی نمونه، نمونه تهیه شده به نسبت ۱:۱۰ رقیق و مقدار نیکل 0.063 mg kg^{-1} گزارش شد.

** مقدار میانگین \pm انحراف استاندارد برای سه مرتبه تکرار اندازه‌گیری شد.

*** $f_{\text{exp}} = \frac{|\mu - \bar{x}| \sqrt{n}}{S}$ یک عدد آماری است (برای درجه آزادی ۲، با درصد اطمینان ۹۵٪ برابر است با ۴,۳۰). μ مقادیر

گزارش شده، \bar{x} میانگین مقادیر آزمایش شده، n تعداد اندازه‌گیری‌های انجام شده و S انحراف استاندارد.

جدول ۶ نتیجه‌های دقت و تکرارپذیری تجزیه نیکل در نمونه شکلات

عنصر مورد تجزیه	دقت در بین روز، (بازده \pm انحراف استاندارد نسبی (%))		دقت در طول روز، (بازده \pm انحراف استاندارد نسبی (%))	
Ni(II)	$5 \mu\text{g kg}^{-1}$	$30 \mu\text{g kg}^{-1}$	$5 \mu\text{g kg}^{-1}$	$70 \mu\text{g kg}^{-1}$
	95.6 ± 1.2	96.7 ± 1.8	96.36 ± 3.2	92.5 ± 4.7

مقایسه روش میکرواستخراج فاز جامد پخشی پیشنهادی با سایر روش‌ها

از مزایای این روش استفاده از حجم کوچکی از حلال همچنین، نیاز به ستون‌های پک شده ندارد. در این روش به‌منظور استخراج مؤثر نیکل تنها مقدار کوچکی از نانوذره‌ها مورد نیاز است که به احتمال مربوط به ظرفیت بالای این مواد است. افزون‌براین، در نتیجه جدایش مغناطیسی سریع، جاذب مغناطیسی می‌تواند به سادگی پس از استخراج و شویش از نمونه جدا شود. در این روش از حلال‌های آلی استفاده شد و نیازی به حلال‌های خطرناک و غیرمحلول در آب نبود. از این‌رو، این روش یک روش دوستدار محیط‌زیست است. گذشته از موارد بالا، روش فعلی با روش‌هایی که پیش‌تر گزارش شده‌اند برپایه خطی بودن، حد تشخیص، دقت و بازیابی مقایسه شده است. جدول ۷ خلاصه‌ای از مقایسه روش کنونی با روش‌های به‌کارگرفته شده پیشین در استخراج نیکل از نمونه‌های شکلات را در اختیار قرار می‌دهد. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان داد که روش پیشنهادی افزون بر اینکه ساده، کم‌هزینه و دوستدار محیط‌زیست است،

حساسیت بالا و بازده مناسبی برای اندازه‌گیری نیکل در مقادیر جزئی موجود در نمونه دارد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوجاذب مغناطیسی اصلاح‌شده $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}@\text{CTAB}$ تهیه و به همراه لیگاند دی‌متیل‌گلی‌اکسیم برای پیش‌تغلیظ و استخراج نیکل در نمونه‌های شکلات به‌عنوان یک جاذب در میکرواستخراج فاز جامد پخشی استفاده شد. در این مطالعه استخراج در شرایط بهینه pH برابر با ۸، زمان استخراج ۱۵ دقیقه، مقدار جاذب ۵۰ میلی‌گرم، غلظت لیگاند $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ، حلال شوینده متانول-نیتریک اسید (v/v) ۲٪ به مقدار ۲ میلی‌لیتر، محلول (w/v) ۰/۲٪ از CTAB به مقدار ۳ میلی‌لیتر و عامل پیش‌تغلیظ این روش بررسی شد. نتیجه‌های آزمایش‌های اعتبارسنجی، درستی رضایت‌بخشی را در گستره خطی مطلوبی نشان داد. این روش سریع، ساده، مؤثر، سازگار با حضور دیگر یون‌ها، حساسیت بالا و بازیافت بهتر و دوستدار محیط‌زیست است. بنابراین، این روش می‌تواند

به‌عنوان یک انتخاب مناسب برای اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های شکلات و دیگر نمونه‌ها از این نوع به‌کاررود.

جدول ۷ مقایسه روش کنونی با روش‌های به‌کارگرفته‌شده پیشین در استخراج نیکل

مرجع	عامل پیش تغلیظ	بازده استخراج	انحراف استاندارد نسبی (%)	حد تشخیص ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	روش
[۴۲]	۸۲	۱۰۴/۳	≤ 10	۰/۰۳	UA-HF-LPME*-FAAS
[۴۳]	۵۳/۹	۱۰۰/۶	۳/۸	۰/۷۸	UA-CPE**-FAAS
[۴۴]	۲۷/۱	۹۵-۱۰۰/۵	۳/۲۱	۱/۳۷	DLME-SFO***-FAAS
[۴۵]	۲۶	۹۲/۷	-	۰/۳۲	DLME-FAAS
[۴۶]	۷۵	۹۶/۵	۲/۵-۳/۶	۰/۳	VA-IL-DLME [#] -FAAS
[۴۷]	۶۲/۵	۹۶/۵	۳/۶	۰/۵۱	SPE-FAAS
[۴۸]	۲۵	۱۰۳	۲/۱	۰/۲۵	SPE-FAAS
[۴۹]	۵۰	۹۵	۰/۸۳-۱/۳۶	۰/۱۵	SPE-FAAS
[۵۰]	۱۷	۹۸-۱۱۴	۴/۸	۰/۱	PV-IS-DLLE ^{##}
این پژوهش	۵۰	۹۷/۸-۱۰۰/۲	۰/۲۲-۰/۶۸	۰/۱۸	DMSPE ^{###} -ETAAS

* UA-HF-LPME: Ultrasound assisted- hollow fiber- liquid phase microextraction

** UA-CPE: Ultrasound assisted-Cloud point extraction

*** DLME-SFO: Dispersive liquid microextraction - solidification of floating organic droplet

VA-IL-DLME: Vortex assisted - Ionic liquid-Dispersive liquid microextraction

PV-IS-DLLE: Pressure variation-In syringe-Dispersive liquid-liquid micro extraction

DMSPE: Dispersive micro solid-phase extractions

مراجع:

- [1] Sadeghi, M.; Shiri, F.; Kordestani, D.; Mohammadi, P.; Alizadeh, A.; Journal of the Iranian Chemical Society 15, 753–768, 2018.
- [2] Reclo, M.; Yilmaz, E.; Soylak, M.; Andruch, V.; Bazel, Y.; Journal of Molecular Liquids 237, 236-241, 2017.
- [3] Begum, K.; Reddy, P.V.; Leelaja, B.C.; Rajashekar, Y.; Rajendran, S.; Journal of Stored Products Research 43, 118-122, 2007.
- [4] Ieggli, C.V.; Bohrer, D.; Nascimento, P.C.; Carvalho, L.M.; Gobo, L.A.; Journal of Food Composition and Analysis 24, 465-468, 2011.
- [5] Todorovic, V.; Redovnikovic, I.R.; Todorovic, Z.; Jankovic, G.; Dodevska, M.; Sobajic, S.; Journal of Food Composition and Analysis 41, 137-143, 2015.
- [6] Yanus, R.L.; Sela, H.; Borojovich, E.J.; Zakon, Y.; Saphier, M.; Nikolski, A.; Karpas, Z.; Talanta 119, 1-4, 2014.
- [7] Temel, N.K.; Sertakan, K.; Gürkan, R.; Biological Trace Element Research 186, 597-607, 2018.
- [8] Das, K.K.; Das, S.N.; Dhundasi, S.A.; Indian Journal of Medical Research 128, 412-421, 2008.
- [9] Huang, C.; Hu, B.; Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 63, 437-444, 2008.
- [10] Elik, A.; Altunay, N.; Gürkan, R.; Journal of Molecular Liquids 247, 262-268, 2017.
- [11] Ignatev, N.V.; W-Biermann, U.; Kucheryna, A.; Bissky, G.; Willner, H.; Journal of Fluorine Chemistry 126, 1150-1159, 2005.
- [12] Cassella, R.J.; Brum, D.M.; Robaina, N.F.; Lima, C.F.; Fuel 215, 592-600, 2018.

- [13] Sorouraddin, S.M.; Nouri, S.; Analytical Methods 8, 1396-1404, 2016.
- [14] Yolcu, Ş.M.; Firat, M.; Chormey, D.S.; Büyükpınar, Ç.; Turak, F.; Bakırdere, S.; Bulletin of environmental contamination and toxicology 100, 715-719, 2018.
- [15] Khorshidi, N.; Niazi, A.; Separation Science and Technology 51, 1675-1683, 2016.
- [16] Shemirani, F.; Behgozin, S.M.; Journal of the Iranian Chemical Society 15, 1907-1912, 2018.
- [17] Vinhal, J.O.; Cassella, R.J.; Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 151, 33-40, 2019.
- [18] Meira, L.A.; Almeida, J.S.; Dias, F.de S.; Pedra, P.P.; Pereira, A.L.C.; Teixeira, L.S.G.; Microchemical Journal 142, 144-151, 2018.
- [19] Greenberg, R.R.; Bode, P.; Fernandes, E.A.D.N.; Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 66, 193-241, 2011.
- [20] Luo, J.; Xu, F.; Tu, J.; Wu, X.; Hou, X.; Microchemical Journal 132, 245-250, 2017.
- [21] Jerše, A.; Jaćimović, R.; Maršić, N.K.; Germ, M.; Šircelj, H.; Stibilj, V.; Microchemical Journal 137, 355-362, 2018.
- [22] Xuxu, Z.; Jianjie, L.; Aiguo, G.; Danhong, W.; Min, Z.; Atomic Spectroscopy 38, 77-85, 2017.
- [23] Kiani, E.; Rozatian, A.S.H.; Yousefi, M.H.; Journal of Magnetism and Magnetic Materials 361, 25-29, 2014.
- [24] Pullar, R.C.; Bdkin, I.K.; Bhattacharya, A.K.; Journal of the European Ceramic Society 32, 905-913, 2012.
- [25] Parham, H.; Zargar, B.; Rezazadeh, M.; Materials Science and Engineering: C 32, 2109-2114, 2012.
- [26] Haijun, Z.; Zhichao, L.; Chenliang, M.; Xi, Y.; Mingzhong, Z.W.; Materials Chemistry and Physics 80, 129-135, 2003.
- [27] Kustov, E.F.; Novotortsev, V.M.; Serebryannikov, S.V.; Cheparin, V.P.; Russian Journal of Inorganic Chemistry 56, 591-596, 2011.
- [28] Mosleh, Z.; Kameli, P.; Poorbaferani, A.; Ranjbar, M.; Salamati, H.; Journal of Magnetism and Magnetic Materials 397, 101-107, 2016.
- [29] Kishi, Y.; Shigemi, S.; Doihara, S.; Mostafa, M. G.; Wase, K.; Hydrometallurgy 47, 325-338, 1998.
- [30] Scholz, F.; Kahlert, H.; ChemTexts 7, 1-9, 2015.
- [31] Mahmoud, M.E.; Talanta 45, 309-315, 1997.
- [32] Zhou, Q.; Ding, Y.; Xiao, J.; Analytical and Bioanal Chemistry 385, 1520-1525, 2006.
- [33] Chen, B.; Hu, C.; Shao, J.; Li, D.; Journal of Hazardous Materials 164, 923-928, 2009.
- [34] Altunay, N.; Elik, A.; Gürkan, R.J.M.J.; Microchemical Journal 147, 277-285, 2019.
- [35] Dubey, S.; Banerjee, S.; Upadhyay, S.N.; Sharma, Y.C.; Journal of Molecular Liquids 240, 656-677, 2017.
- [36] Badruddoza, A.Z.M.; Shawon, Z.B.Z.; Rahman, M.T.; Hao, K.W.; Hidajat, K.; Uddin, M.S.; Chemical Engineering Journal 225, 607-615, 2013.
- [37] Nassar, N.N.; Journal of hazardous materials 184, 1-3, 2010.
- [38] Vollath, D.; KGaA, W.-V.V.G.; Environmental Engineering and Management Journal 7, 6-10, 2008.
- [39] Wang, M.H.; Lei, D.; Qu, D.; Zhai, Y.; Wang, Y.; Journal of Environmental Sciences 25, 3-7, 2013.
- [40] Dubey, A.S.; Banerjee, A.S.; Upadhyay, B.S.N.; Chandra Sharma, Y.; Journal of Molecular Liquids 240, 656-677, 2017.
- [41] Seliema, M.K.; Mobarak, M.; Journal of Molecular Liquids 294, 111676, 2019.
- [42] Hsu, K.C.; Lee, C.F.; Chao, Y.Y.; Hung, C.C.; Chen, P.C.; Chiang, C.H.; Huang, Y.L.; Journal of Analytical Atomic Spectrometry 31, 2338-2345, 2016.
- [43] Temel, N.K.; Sertakan, K.; Gürkan, R.; Biological Trace Element Research 186, 597-607, 2018.
- [44] Wang, Y.; Zhang, J.; Zhao, B.; Du, X.; Ma, J.; Li, J.; Biological Trace Element Research 144, 1381-1393, 2011.

- [45] Khani, R.; Shemirani, F.; Food Analytical Methods 6, 386–394, 2013.
- [46] Altunay, N.; Elik, A.; Gürkan, R.; Microchemical Journal 147, 277–285, 2019.
- [47] Wang, Y.; Gao, S.; Ma, J.; Li, J.; Journal of the Chinese Chemical Society 59, 1468–1477, 2012.
- [48] Pourjavid, M.R.; Arabieh, M.; Yousefi, S.R.; Jamali, M.R.; Rezaee, M.; Hosseini, M.H.; Sehat, A.A.; Materials Science and Engineering: C 47, 114–122, 2015.
- [49] Khazaeli, S.; Nezamabadi, N.; Rabani, M.; Panahi, H.A.; Microchemical Journal 106, 147–153, 2013.
- [50] Barreto, J.A.; de Assis, R. dos S.; Cassella, R.J.; Lemos, V.A.; Talanta 193, 23–28, 2019.