

پیش تغلیظ مقادیر ناچیز نیکل (II) در پسابهای اسلام شهر بوسیله نانو لوله کربنی اصلاح شده کربوکسیله

محمد یاری^۱، علی مقیمی*^۲، نرگس بهزاد^۳، علی یاری^۴ و مهناز قمی^۵

۱-دانشیار گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اسلامشهر

۲-دانشیار گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران پزشکی alimoghimi@iauvaramin.ac.ir

۳-دانشجوی دکتری شیمی - فیزیک دانشگاه پیام نور واحد مشهد

۴- دانشجوی دکتری شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اسلامشهر

۵- استادیار گروه داروسازی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران پزشکی

چکیده

گسترش روز افزون نانو تکنولوژی یا فناوری نانو استفاده از نانو ذرات و ریز مواد نیز در تکنولوژی های مدرن افزایش یافته است. با توجه به این که روش های دارویی، رایج ترین روش های درمان بیماری ها محسوب می شود، از این رو تعیین مقدار داروی مصرف شده در نمونه های زیستی از اهمیت بالایی برخوردار است. تشخیص مقادیر بسیار اندک دارو در بدن یک امر مهم در دارو درمانی به شمار می رود. ساخت جاذب های مناسب با کارایی بالا و روش های سنتز ساده و ارزان برای پیش تغلیظ و استخراج این داروها با مقادیر بسیار کم از نمونه های بیولوژیکی که به طور مستقیم با روش های دستگاهی قابل اندازه گیری نیستند و سپس آنالیز این داروها با روش های دستگاهی کمک شایانی به بخش درمان بیماران خواهد کرد. نانو جاذبها ذراتی نانومتری از مواد آلی یا غیر آلی هستند که تمایل بالایی به جذب مواد دارند. در روش حاضر حساس و مطمئن برای استخراج و پیش تغلیظ و اندازه گیری سریع و آسان مقادیر بسیار کم یون نیکل (II) در پساب های صنعتی نمونه های آبی به وسیله نانو لوله های کربنی عامل دار شده با کربوکسیله در جهت بهبود عمل استخراج و پیش تغلیظ استفاده شد. اندازه گیری غلظت یون ها در محلول به روش طیف-سنجی جذب اتمی شعله ای انجام گرفت. متغیرهای مؤثر بر استخراج که عبارتند از: اثر pH، مقدار و نوع حلال شوینده، زمان استخراج و اثر سایر یونها و... بهینه شدند. فاکتور تغلیظ ۳۰، مقدار حد تشخیص روش (LOD) $0.09 \mu\text{g.L}^{-1}$ و انحراف استاندارد نسبی ۱/۹۹٪ بدست آمد.

واژگان کلیدی: نانو لوله های کربنی عامل دار شده کربوکسیل، اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای، یون (II) Ni.

مقدمه

الکتريکی روی این تک لایه را منتشر کردند (Novoselov 2005). در سال ۲۰۰۷ فیلز سنکال و همکارانش بر روی سنتز جاذب پلیمری جدید و استفاده از آن در پیش تغلیظ کادمیوم و نیکل در نمونه های آبی کار کردند. در این کار، رزین تیواوره سولفون آمید، سنتزو شناسایی شد و به عنوان یک ماده جذبی جدید برای اندازه گیری های نیکل و سرب در نمونه آب مورد استفاده قرار گرفت. بهینه سازی شرایط تجربی مانند: pH، مقدار

در اکتبر ۲۰۰۴ آندره گایم و کنستانتین نوسلوف از دانشگاه منچستر نشان دادند که می توان یک تک لایه از گرافیت را جدا کرد و آن را به شکل دیگری تبدیل نمود و ویژگی های الکتريکی برخی لایه ها را نیز تعیین نمود. بدین ترتیب در جامعه علمی فیزیک یک شگفتی به وجود آمد. این تک لایه از گرافیت، گرافن نامیده شد (Novoselov 2004). در جولای ۲۰۰۵ این دو محقق اندازه گیری های

و نیکل از نمونه‌های تنباکو و سپس اندازه‌گیری آن با اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای بکار بردند. شویس ماده جاذب با استفاده از محلول HCl mol. L^{-1} ۵/۵ انجام گرفته شد. محدوده خطی برای نیکل ۲۰-۲ میکروگرم برلیتر بدست آمد این روش دارای حد تشخیص ۰/۳ میکروگرم برلیتر می‌باشد (Moghimi et.al. 2013)؛ مقیمی ۱۳۹۵ و مقیمی ۱۳۹۶). در سال ۲۰۱۲ مقیمی و همکاران، جهت جداسازی و پیش تغلیظ یون کادمیوم و نیکل از نمونه‌های مختلف آب از جاذبی متشکل از نانو لوله‌های TiO_2 استفاده کردند. اندازه‌گیری نیکل با استفاده از اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای انجام گرفت. اثر موثر متغیرهای موثر بر فرآیند پیش تغلیظ مورد بررسی واقع گردید. محدوده خطی این روش برای اندازه‌گیری نیکل ۱۰۰-۰/۴ میکروگرم برلیتر بود. این روش دارای حد تشخیص ۰/۲۵ میکروگرم برلیتر و RSD برابر ۲/۲٪ برای شش بار تکرار اندازه‌گیری بود (Moghimi et.al. 2012). روش ارائه شده با موفقیت برای استخراج نیکل در نمونه آب‌های مختلف (دریا، دریاچه، آب صنعتی، آب شیر) و نمونه‌های صنعتی پسابهای صنعتی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

مواد و روش‌ها

دستگاه‌ها و وسایل مورد نیاز هیتراستیر و همزن مغناطیسی مارک AREX ترازوی دیجیتالی با دقت ۳ رقم اعشار مدل 360CY از شرکت CITIZEN ساخت کشور Poland، دستگاه ساترئیفیوژمارک Hettich و مدل A ۳۲ TOFIX دستگاه pH متر مارک HANNA و مدل 8314IHI دستگاه التراسونیک (Ultrasonic Cleaner) کمپانی ELMA آلمان، دستگاه آون خلاء مدل Memert، ساخت کشور آلمان، شیکر مدل Fanazmagostar، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM، مدل EM 3200 و ساخت

رزین، زمان تماس، حجم نمونه اول و حجم شوینده نهایی انجام شد. طیف سنجی جذب اتمی شعله ای برای اندازه‌گیری مقادیر نا چیزی از فلز استفاده شد. در نتیجه بازیابی های ۶۰۰ و ۳۶۰ بدست آمد و روش پیشنهادی برای نیکل و کادمیوم غنی سازی شد (Senkal 2007) در سال ۲۰۰۴ پوررضا و همکاران یک جاذب جدید از جنس نفتالین اصلاح شده با متیل تری الکتیل آمونیوم کلرید جهت جداسازی و پیش تغلیظ مقادیر جزئی نیکل و پس از اندازه‌گیری آن با اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای ارائه نمودند. حد تشخیص این روش ۰/۶ میکروگرم برلیتر و فاکتور تغلیظ آن ۴۰ بود از این روش جهت اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های آب رودخانه کارون و آب آشامیدنی استفاده شد (Linyao 2013). در سال ۲۰۱۰ افخمی و همکاران یک جاذب به نام سیانکس ۹۲۳ جهت جداسازی و پیش تغلیظ مقادیر بسیار کم نیکل در نمونه‌های چای و سپس اندازه‌گیری آن به روش تولید هیدرید - اسپکترومتری فلورسانس اتمی (HG-AFS) ارائه کرد. اثر مزاحمت قابل توجهی در مراحل پیش تغلیظ و تولید مشاهده نشد. محدوده خطی کالیبراسیون ۲/۰ ng/mL - ۰/۱ با ضریب همبستگی ۱/۰۰۰ بود. حد تشخیص و RSD به ترتیب ۸۰ ng/l / ۱/۰ و ۰/۹۷۰ بدست آمد (Afkhami 2010). در سال ۲۰۱۳ مقیمی، جاذبی متشکل از نانو لوله‌های کربنی جهت پیش تغلیظ مقادیر خوبی نیکل و سپس اندازه‌گیری آن با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای ارائه کرد. پیش تغلیظ موثریونهای نیکل در محدوده ۷/۵- pH ۵/۰ انجام می‌شد. این روش برای تعیین نیکل در نمونه‌های زیست محیطی و بیولوژیکی به کار برده شده است (Moghimi 2013)؛ حیدری و همکاران ۱۳۹۵؛ بزچلو و همکاران ۱۳۹۲؛ اسفنجانی و همکاران ۱۳۹۰؛ یاری و همکاران ۱۳۹۶؛ مقیمی و همکاران ۱۳۹۶). در سال ۲۰۱۳ مقیمی و همکاران، رزین آمبولیست XAD-4 آمینو تیوفنل را برای جداسازی و تغلیظ یون‌های نیکل

را به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین شد. یکبار هم این آزمایش را بدون اضافه کردن لیگاند انجام شد.

متغیرهای مؤثر بر استخراج و بازیابی Ni^{2+}

برای یافتن شرایط بهینه دستیابی به بیشترین راندمان استخراج و بازیابی اثر عوامل مختلف از جمله، اثر pH محلول، محلول شستشوی مناسب، حجم محلول شستشو، زمان استخراج و..... بررسی شدند. روش کار بدین صورت بود که یک متغیر و سایر متغیرها ثابت در نظر گرفته شد.

اثر pH بر روی استخراج و بازیابی Ni^{2+}

برای بررسی اثر pH بر روی جذب یون Ni^{2+} ابتدا تعدادی محلول 2/0 ppm به حجم 50 mL نسبت به Ni^{2+} تهیه گردید که اثر محلول آبی روی بازیابی یون Ni^{2+} در محدوده pH 2/5 تا 9 مورد بررسی قرار گرفت. برای تنظیم pH از محلول اسید نیتریک 1M و آمونیاک 1/0 M استفاده گردید. روشی که برای تنظیم pH محلول بکار رفت بدین صورت بود که محلول-های 2 ppm را داخل بشر ریخته و الکتروود pH متر را در آن شناور نموده و با افزودن حجم های بسیار کم از اسید نیتریک 1/0 M و آمونیاک 1/0 M توسط پیپت، pH را در مقدار مورد نظر (9 و 8 و 7 و 6 و 5 و 4 و 3 و 2/5) تنظیم می نماییم. پس از تنظیم pH محلول، به هر یک از محلول ها 0/10 g از نانو لوله کربنی عامل دار شده با کربوکسیلا اضافه گردید و به مدت 15 دقیقه داخل شیکر گذاشته و سپس مخلوط فوق را سانتریفیوژ نموده و محلول بالای لوله آزمایش را کنار گذاشته و غلظت Ni^{2+} در آن را به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین نمودیم.

سنتز نانو لوله کربنی عامل دار شده کربوکسیل

اثر نوع شوینده های مختلف جهت بازیابی یون Ni^{2+}

پنج محلول 2/0 ppm به حجم 50 mL نسبت به Ni^{2+} تهیه کرده و داخل پنج ارلن ریخته و محلول ها را در pH 7

شرکت، KYKY اسپکتروفتومتر FT-IR مدل Broker Tensor، دستگاه طیف سنجی جذب اتمی شعله ای مدل AA 670- و مارک Shinadza با سوخت هوا - استیلن مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه طیف سنجی پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) مدل PW 1800 و ساخت کارخانه PHILIPS.

مواد مورد نیاز

نانو لوله کربنی چنددیواره (تهیه شده از شرکت Merck)، پتاسیم کلرات (تهیه شده از شرکت Merck)، تری اتیلن تترا آمین (تهیه شده از شرکت Merck)، مواد شیمیایی: تمامی اسید های مورد استفاده (اسید نیتریک، اسید سولفوریک، اسید استیک) از شرکت مرک بودند و دارای درجه خلوص تجزیه ای AG بودند. آمونیاک، نیکل نترات، سود دارای خلوص تجزیه ای بوده و تهیه شده از شرکت مرک بوده اند. تری اتیلن تترا آمین به عنوان لیگاند استفاده شده تهیه شده از شرکت مرک بوده اند. مقدار 0/4 گرم از MWCNTs با 100 میلی لیتر HNO_3 غلیظ برای 24 ساعت در شرایط هم زدن و گرمای 120 درجه رفلاکس شد. نانو لوله کربنی کربوکسیله به دست آمده با کاغذ صافی 1/2 میکرومتری صاف شد و به کمک آب بدون یون شسته شد تا به pH خنثی برسد و سپس آن را در آون با دمای 60 درجه قرار داده تا به طور کامل خشک شود.

آزمایش اولیه استخراج و بازیابی Ni^{2+} برای تعیین لیگاند

روش استخراج و بازیابی یون نیکل به وسیله نانو لوله به شرح زیر می باشد: 50 ml از محلول 2 ppm که در pH 7 تنظیم شده را تهیه کرده و مقدار 0/10 M نانو لوله و (100 ppm) ml لیگاند به آن اضافه گردید. مخلوط اصلی را به مدت 15 دقیقه و با سرعت 150 و دمای 25 درجه سانتریگراد درون شیکرمی-گذاریم و سپس مخلوط را سانتریفیوژ کرده و غلظت در آن

ریخته و به هر کدام ۰/۰۵ گرم از نانو لوله کربنی عامل دار شده با کربوکسیل اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه داخل شیکر همزده شد و مخلوط را سانتریفیوژ نموده و در نهایت با اسید نیتریک ۰/۱M شسته و به مدت ۱۰ دقیقه مجدداً داخل شیکر قرار داده شد در آخر پساز سانتریفیوژ نمودن مخلوط، غلظت یون نیکل در محلول زیرصافی به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین گردید.

کاربرد روی نمونه های حقیقی

پس از اینکه روش استخراج با نانو لوله کامل شد و شرایط بهینه برای آن یافت شد چندین نمونه حقیقی آب مورد آنالیز قرار گرفت. نمونه های حقیقی که مورد مطالعه قرار گرفتند عبارتند از: آب رودخانه جاجرود در استان تهران با دمای ۵/۲ درجه سانتی گراد و pH برابر با ۸/۰۱ در تاریخ ۹۵/۱۱/۱۸ و در ساعت ۹:۴۵ صبح جمع آوری شد و آب پساب صنعتی در کارخانه چرم شهر شهرپیشوا با دمای ۱۲/۳ درجه سانتی گراد و pH برابر با ۷/۹۶ در تاریخ ۹۵/۱۱/۱۸ در ساعت ۱۱ صبح جمع آوری شد و یک نمونه پساب صنعتی کارخانه سیمان با دمای ۳/۵ درجه سانتی گراد و pH برابر با ۶/۲۴ در تاریخ ۹۵/۱۱/۱۸ در ساعت ۹:۲۲ بعد از ظهر مورد تست واقع شدند. ابتدا ۳ بطری مناسب برای نمونه برداری برای هر کدام از نمونه ها آماده شد. درون بطری ها را با آب معمولی و آب مقطر شسته شدند، پس از خشک شدن کامل بطری ها روی آن ها برچسب مناسب چسبانده شد. برای برداشتن نمونه های آب از بشرهای خشک و تمیز که قبلاً شسته شده بودند استفاده شد. برای شروع آنالیز نمونه ها، باید ذرات کلوئیدی و معلق آن ها گرفته شود، بدین منظور نمونه ها را از صافی μm ۰/۴۵ عبور داده سپس ۱۰۰ mL از نمونه ها را داخل بشر می ریزیم pH آن ها برابر با ۷ تنظیم گردید و به هر نمونه نانو لوله اضافه گردید و به

(بهینه) تنظیم کرده و مقدار ۰/۰۵ گرم از نانو لوله کربنی عامل دار شده با کربوکسیل اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه داخل شیکر قرار داده و سپس مخلوط های فوق را سانتریفیوژ نموده و رسوب بدست آمده را داخل ارلن ها ریخته و به آن ها ۷ mL از شوینده های زیر را اضافه کرده HNO_3 (۱M)، HNO_2 (۰/۱M)، H_2SO_4 (۰/۱M) و سپس NaOH (۰/۱M)، HNO_3 داخل دستگاه شیکر به مدت ۲۰ دقیقه قرار می دهیم، سپس مخلوط به دست آمده را سانتریفیوژ نموده و غلظت Ni^{2+} محلول بالای لوله آزمایش را به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین نمودیم. سانتریفیوژ نموده و جذب یون Ni^{2+} در محلول بالای لوله سانتریفیوژ را به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین گردید.

مزامحت ها بر روی استخراج یون Ni^{2+}

برای بررسی اثر مزامحت یون های دیگر بر روی استخراج یون Ni^{2+} تعدادی محلول ۲/۰ ppm نسبت به Ni^{2+} که در pH ۷ تنظیم شده با حجم (حجم حد) تهیه شد و مقدار مشخصی از عوامل مزامحت و یون های مختلف رابه محلول اولیه اضافه کرده و سپس به هر کدام از محلول ها ۰/۰۵ گرم از نانو لوله کربنی عامل دار شده با کربوکسیل اضافه گردید و در مدت زمان ۱۵ دقیقه داخل شیکر همزده شد و سانتریفیوژ نموده و در نهایت با اسید نیتریک ۰/۱M شسته و به مدت ۱۰ دقیقه مجدداً داخل شیکر قرار داده شد سپس غلظت یون Ni^{2+} در محلول بالای لوله سانتریفیوژ را به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین نمودیم.

تعیین دقت و تکرار پذیری روش (%RSD)

برای تعیین دقت ابتدا داخل ۵ بشر ۵۰ mL از محلول ۲/۰ ppm نسبت به Ni^{2+} که در pH ۷ تنظیم شده

مدت ۱۵ دقیقه همزده و مخلوط را سانتریفیوژ نموده و در نهایت با اسید نیتریک ۰/۱M شسته و به مدت ۱۰ دقیقه مجدداً داخل شیکر قرار داده شد در آخر پس از سانتریفیوژ نمودن مخلوط، جذب یون نیکل در محلول زیرصافی به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین گردید. در مرحله اول خود نمونه بدون هیچگونه یون نیکلی به دستگاه تزریق شد که در نمونه‌های آبی دستگاه جذبی را نشان نمی‌دهد. در واقع برای تعیین مقدار مشخصی از نیکل موجود در نمونه‌های آب از روش افزایش استاندارد استفاده شد و این مرحله مثل مرحله اول انجام شد، فقط به مقدار ۰/۵ mL از محلول ۱۰۰ ppm نسبت به Ni^{2+} به نمونه ها اضافه گردید و در آخر جذب یون نیکل در محلول زیرصافی به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین گردید.

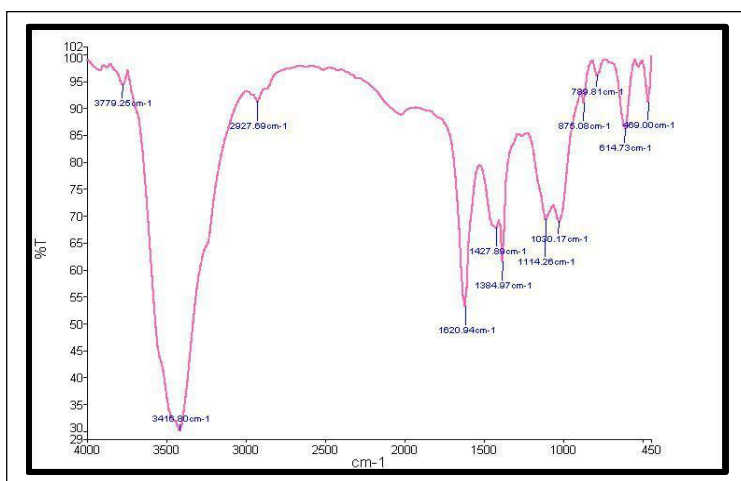
و به مدت ۱۰ دقیقه مجدداً داخل شیکر قرار داده شد در آخر مخلوط را شکل ۳ و ۴ الگوی پراش نانو لوله کربوکسیل نشان می‌دهد که می‌توان پراش پیک $2\theta = 26/5$ را مشاهده کرد. در طیف XRD پیک مشاهده شده با پیک‌های مربوط به فاز ترکیب نانو لوله به طور کامل همخوانی دارد و با توجه به عامل دار بودن نانو لوله کربنیکربوکسیل باید انتظار یک پیک کوتاه داشته باشیم. که این مسئله به خوبی در طیف وجود دارد و دلیل قرار گرفتن گروه‌های کربوکسیل روی نانو لوله کربنی می‌باشد. جابه‌جایی در 2θ نشان دهنده جذب Ni^{2+} می‌باشد.

بحث و نتایج

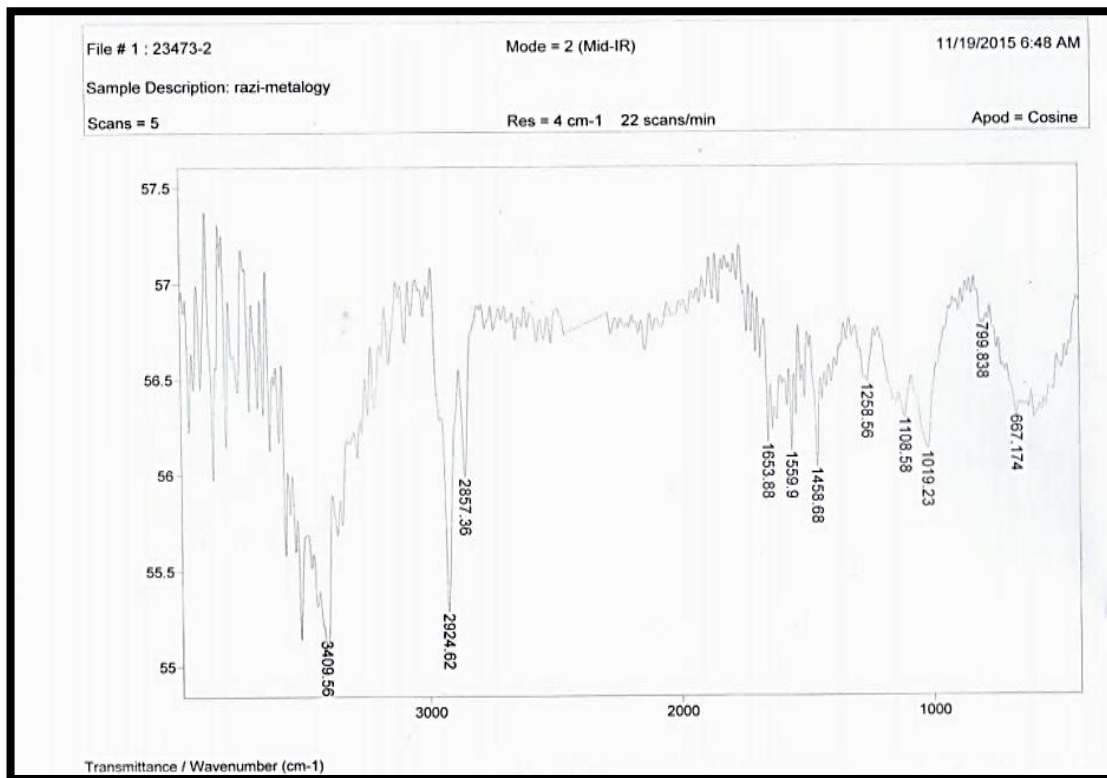
شکل ۱ و ۲ طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانو لوله کربنی را نشان می‌دهد. این ترکیب دو نوار ارتعاش کششی مربوط به پیوند C-O متعلق به کربن متصل به گروه کربوکسیل می‌باشد که در ناحیه 1559 cm^{-1} مشاهده می‌شود. از طرف دیگر می‌توان دو نوار ارتعاش کششی مربوط به پیوند C=O گروه کربوکسی را در ناحیه 1653 cm^{-1} ملاحظه کرد در نهایت یک ارتعاش قوی در ناحیه 3409 cm^{-1} متعلق به ارتعاش کششی پیوند O-H نیز دیده می‌شود. ظهور پیک‌های جذبی در 1653 cm^{-1} و 1019 cm^{-1} به طور واضح گروه‌های کربوکسیلیک اسید را روی نانو لوله‌های کربنی معرفی می‌کند.

گستره خطی و نمودار کالیبراسیون

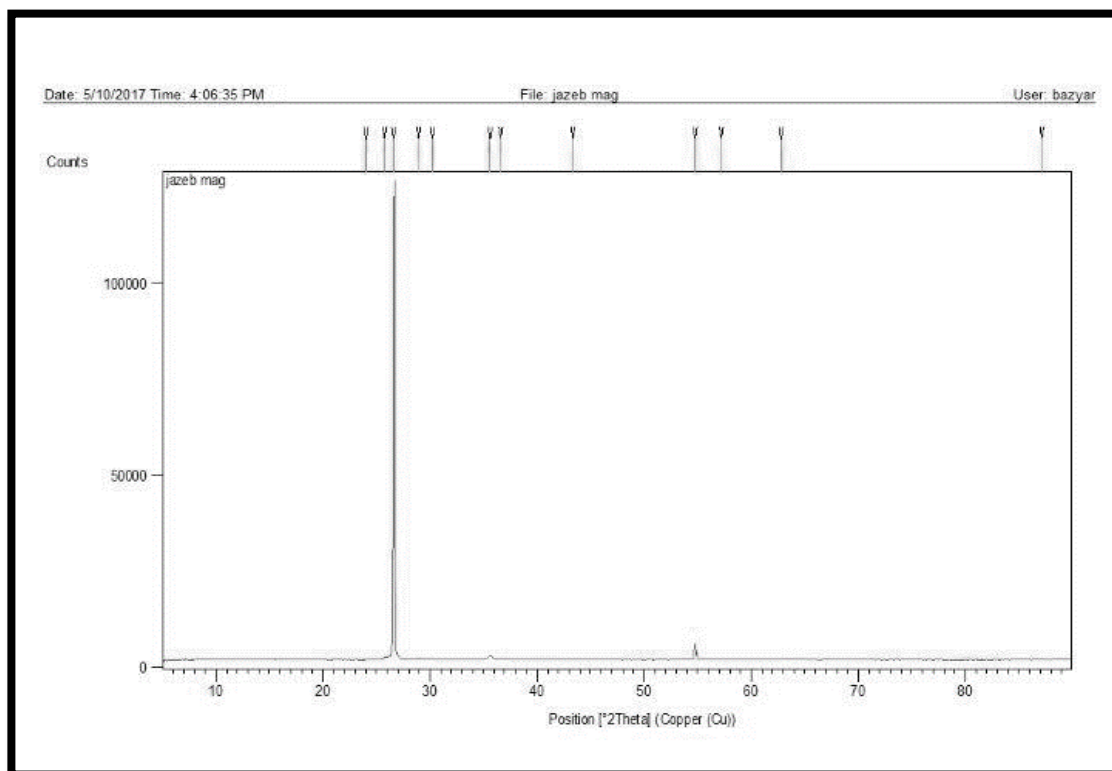
برای تعیین گستره خطی ابتدا به داخل‌ت عدد ارنل مایر مقدار ۲۵۰ میلی‌لیتر از محلول‌های (۲۰۰۰ ppb، ۱۰۰۰، ۵۰۰، ۲۰۰، ۱۰۰، ۵۰، ۱۰، ۵) نسبت به Ni^{2+} در pH ۷ تنظیم شده ریخته و به هر کدام ۰/۵ g از نانو لوله کربنی عامل دار شده با کربوکسیل اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه داخل شیکر همزده شد و سپس مخلوط را سانتریفیوژ نموده و در نهایت با اسید نیتریک ۰/۱ M شسته



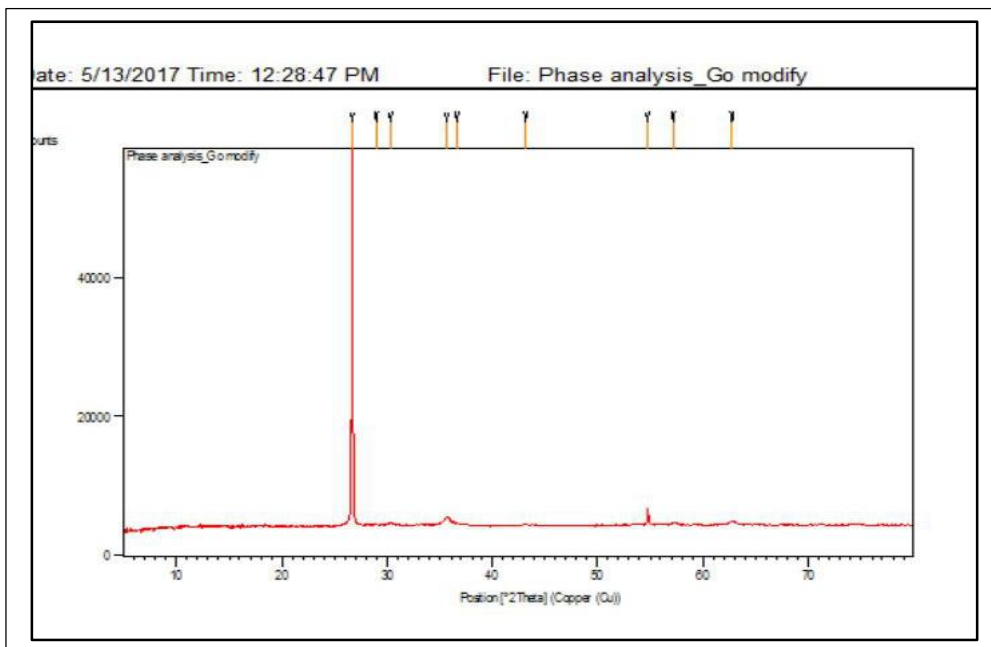
شکل ۱- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانو لوله‌های کربنی قبل از جذب Ni^{2+}



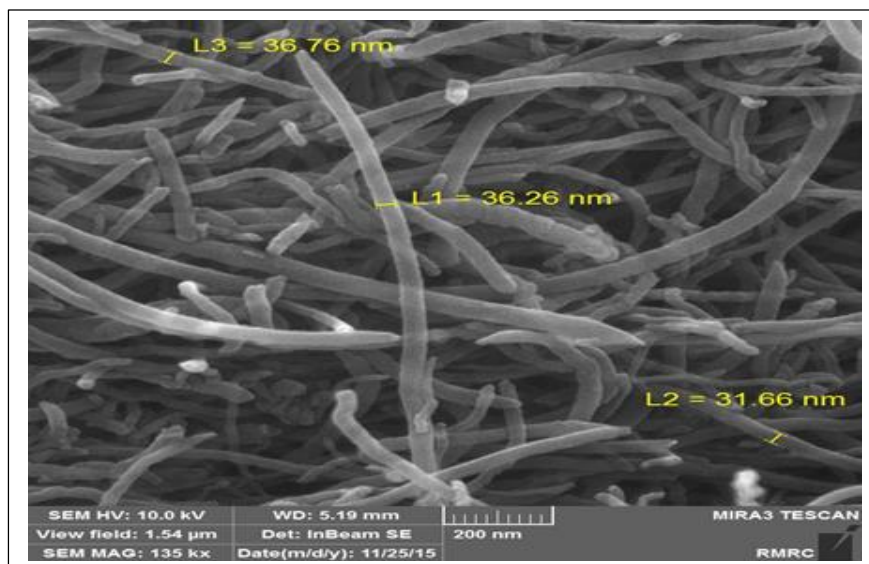
شکل ۲- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانولوله‌های کربنی بعد از جذب Ni^{2+}



شکل ۳- مربوط به طیف XRD نانولوله‌های کربنی قبل از جذب Ni^{2+}



شکل ۴- مربوط به طیف XRD نانولوله‌های کربنی پس از جذب Ni^{2+}

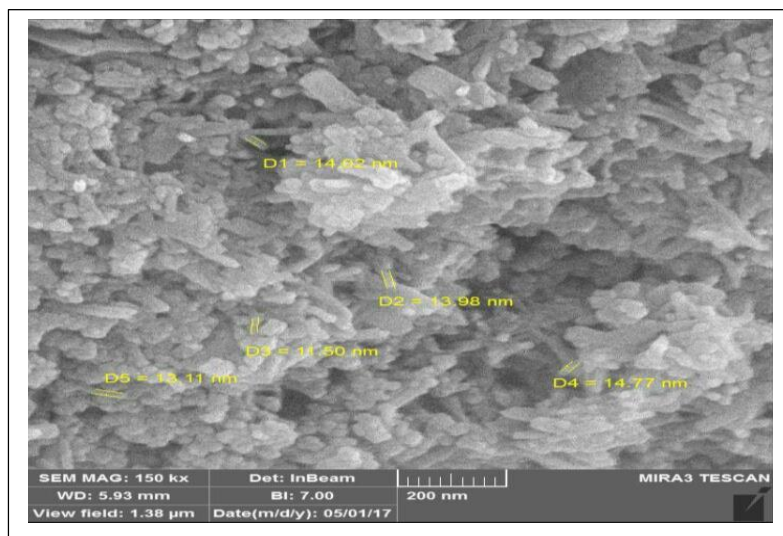


شکل ۵- SEM مربوط به نانو لوله‌های کربنی قبل از جذب Ni^{2+}

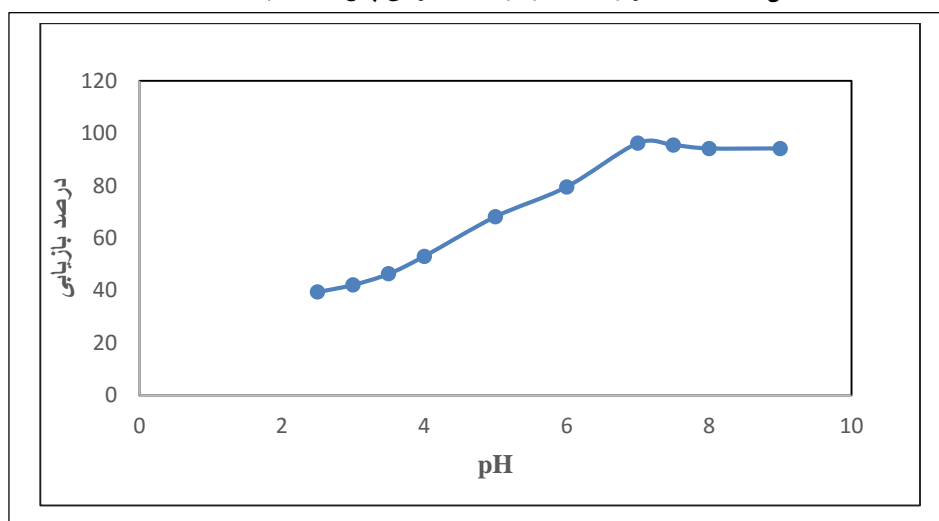
می‌شود گروه عاملی کربوکسیل بر روی سطح نانو لوله کربنی به صورت نقاط روشن‌تر مشخص است.

بررسی استخراج و بازیابی Ni^{2+} برای تعیین لیگاند مناسب همانطور که نتایج در جدول ۱ نشان می‌دهد درصد بازیابی محلول بی لیگاند بیشتر از محلول با لیگاند است.

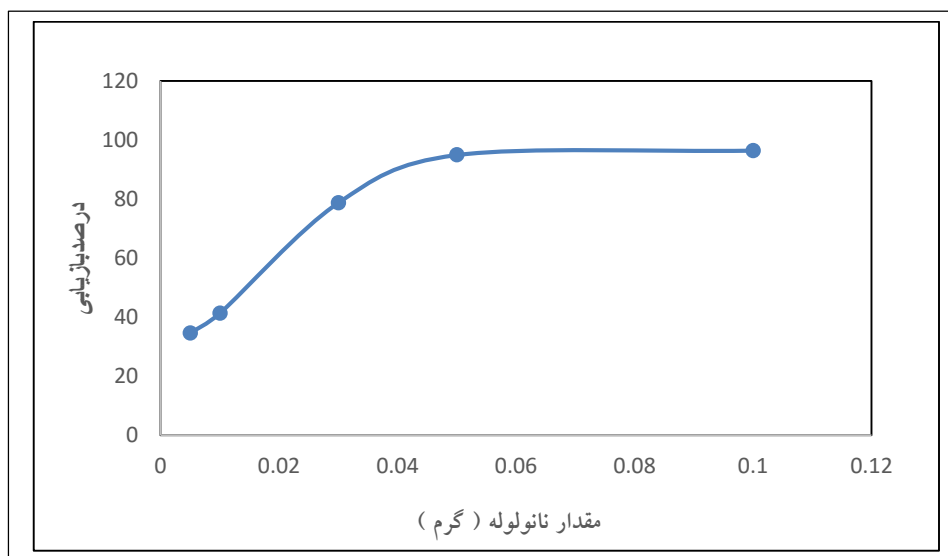
در شکل ۵ و ۶ زیر تصویر SEM نانو لوله کربنی کربوکسیل را نشان می‌دهد. برای نانو لوله کربوکسیل اندازه ذرات 200 nm حاصل می‌گردد. و همچنین شکل پس از جذب تصویر SEM نشان‌دهنده فلز مورد نظر بر روی نانو لوله کربنی کربوکسیل را نشان می‌دهد که می‌توان از تصاویر فوق نتیجه گرفت که ضخامت صفحات بیشتر شده است. همانطور که در شکل دیده



شکل ۶- SEM مربوط به نانولوله‌های کربنی پس از جذب Ni^{2+}



شکل ۷- منحنی تغییرات درصد بازیابی یون نیکل نسبت به pH



شکل ۸- منحنی تغییرات درصد بازیابی یون نیکل نسبت به جاذب

جدول ۱- نتایج درصد بازیابی یون نیکل برای تعیین لیگاند

نمونه	درصد بازیابی نیکل (II)
محلول (۱) بالیگاند	الف) ۸۴/۵(۴/۲)
محلول (۲) بدون لیگاند	۸۳/۵(۲/۲)

الف) RSD % اندازه گیری پس از سه بار تکرار

بررسی اثر pH بر استخراج و بازیابی یون Ni²⁺

نتایج این بررسی در نمودار ۷ نمایش داده شد، همانطور که نتایج جدول نشان می دهد در pH=۷ درصد جذب و بازیابی یون نیکل به حد اکثر رسیده و در pH های پایین تر و بالاتر میزان جذب کاهش می یابد، که مشخص می کند استخراج در مقادیر pH > ۷ می تواند توسط نانو لوله کاهش یابد و در pH < ۷ بازداری یون ها به طور کامل نمی تواند انجام گیرد.

بررسی اثر مقدار نانو لوله جهت بازیابی Ni²⁺

نتایج این بررسی در نمودار ۸ نمایش داده شد، همانطور که نتایج جدول نشان می دهد در مقدار ۰/۰۵ گرم از نانو لوله درصد جذب و بازیابی یون نیکل به حد اکثر رسیده است.

بررسی اثر نوع شوینده های مختلف جهت بازیابی

یون Ni²⁺

با توجه به نتایج (جدول ۲) نمی توان از هیدروکسید سدیم به عنوان شوینده مناسب استفاده کرد و این بازها قدرت شویندگی کامل ندارند، بنابراین از اسیدهای معدنی با غلظت های مشخص که عبارتند از H₂SO₄ و HNO₃ استفاده شد. با توجه به نتایج (جدول ۲-۳) نتایج این جدول بیانگر این است که همه اسیدها قدرت شویش خوبی برای یون نیکل دارند، ولی درصد بازیابی اسید نیتریک نسبت به اسیدهای دیگر به مراتب بیشتر است. محیط اسیدی باعث حل شدن رسوب احتمالی و افزایش بازیابی این یون ها می شود ولی نتایجی

که در مورد HNO₃ حاصل شد نسبت به اسید H₂SO₄ بهتر بود بطوری که محلول ۰/۱M آن ۹۲/۵۴ درصد از یون نیکل را از روی جاذب شستشو داد. به همین دلیل، برای ادامه مطالعات اسید نیتریک ۰/۱M به عنوان محلول شوینده مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۲- انتخاب شوینده مناسب جهت بازیابی یون نیکل (II)

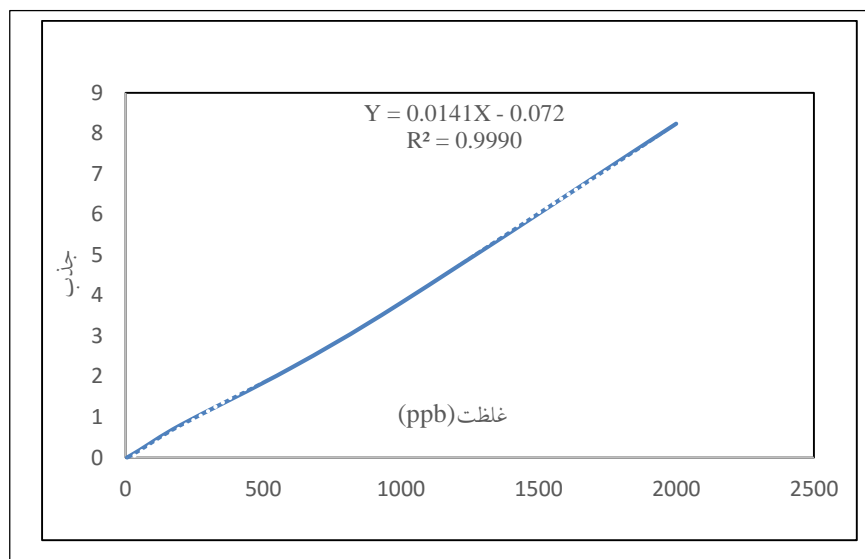
درصد واجذب	حلال
الف) ۹۶/۵۴(۱/۲)	HNO ₃ ۰/۱M
۷۹/۰۴(۰/۵)	HNO ₃ ۰/۰۱M
۷۵/۸۹(۱/۹)	HNO ₃ ۱M
۷/۹۹(۱/۹)	H ₂ SO ₄ ۰/۱M
۶۵/۸۶(۱/۸)	NaOH ۰/۱M

گستره خطی و نمودار کالیبراسیون روش

برای تعیین گستره خطی در تجزیه لازم است یک نمودار کالیبراسیون رسم شود این نمودار در تمامی غلظت ها خطی نیست و عوامل متعددی سبب می شوند که نمودار کالیبراسیون در محدوده خطی باشد و از قانون بیر پیروی کند. با توجه به (شکل ۹) منحنی کالیبراسیون روش به صورت زیر است و معادله خط برابر با:

$$Y = 0.0141 X - 0.072 \quad R^2 = 0.9990$$

یون مزاحم به عنوان یونی تعریف می شود که باعث تغییر مشخص بیش از ± 5 درصد در جذب و بازیابی نیکل شود. برای بررسی اثر مزاحمت یون های دیگر بر روی استخراج یون مس، مقدار مشخصی از عوامل مزاحم را به محلول اولیه اضافه می نمایم و در حجم حد آزمایش و بررسی را انجام می دهیم. جذب محلول بازیابی شده با جذب اتمی شعله ای اندازه گیری می گردد و با جذب محلول حاصل از بازیابی نمونه - ای که فاقد یون مزاحم است مقایسه می گردد. همچنان که در (جدول ۳) دیده می شود، در حضور یون های خارجی بازیابی نیکل با تغییرات $\pm 5\%$ صورت می گیرد و یون های خارجی اثر چندانی روی اندازه گیری ندارند و مزاحمتی ایجاد نمی کنند.



شکل ۹- منحنی کالیبراسیون روش پیشنهادی

جدول ۳- اثر یون های مزاحم بر روی بازیابی یون نیکل (II)

یون ها	مقدار اضافه شده بر حسب (mg)	درصد بازیابی Ni^{2+}
K^+	۰/۱۱	۹۱/۰۵
Ca^{2+}	۰/۰۲	۹۲/۰۱
Mg^{2+}	۱/۰۵	۹۱/۱۱
Na^+	۰/۱۱	۹۱/۱۷
Zn^+	۱	۹۲/۱۱
Cl^-	۰/۰۹	۹۱/۱۷
NO_3^-	۰/۵۰	۹۱/۱۱
SO_4^{2-}	۰/۱۶	۹۱/۲۸
CH_3COO^-	۰/۱	۹۱/۱۱
$Cr_2O_7^{2-}$	۰/۱۵	۹۱/۱۷

می‌شود. غلظتی از نمونه آزمایشی که سیگنال آن معادل با سیگنال بلانک به علاوه سه برابر انحراف استاندارد حاصل از محلول باشد. حد تشخیص کمترین مقداری از یون نیکل است که روش ارائه شده قادر به تشخیص آن می‌باشد. بر طبق تعریف ارائه شده حد تشخیص (LOD) توسط رابطه زیر می‌تواند محاسبه شود: که S_b انحراف استاندارد برای

تعیین حد تشخیص روش

کمترین غلظت یا وزنی از نمونه که با حد اطمینان معین قابل اندازه‌گیری باشد را حد تشخیص می‌نامند که بصورت زیر تعریف می‌شود. حد آشکار سازی یک روش، غلظتی از نمونه آزمایشی است که پاسخ دستگاهی مربوط به آن به طور معنی داری با پاسخ نمونه شاهد متفاوت باشد که به صورت زیر تعریف

$S_b =$ می باشد.

جدول ۴- تعیین RSD روش

نمونه	جذب دستگاه
۱	۰/۱۷۶(۲۰/۲)
۲	۰/۱۷۶(۲/۲)
۳	۰/۱۷۲(۲/۳)
۴	۰/۱۷۴(۳/۱)
۵	۰/۱۷۸(۳/۱)

می باشد. روش پیشنهاد شده یکی از بهترین سیستم‌ها برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم یون‌های فلزی از جمله نیکل در نمونه‌های آبی می باشد. نکته دیگر در به کارگیری جاذب نانو لوله این است که می توان به جای استفاده از لیگاند پیشنهادی لیگاندهای دیگر را روی نانو لوله قرار داد که بتواند یون‌های معدنی را جذب و مقادیر ناچیز فلز سنگین را تعیین کرد.

می توان انواع لیگاندها را با توجه به خصوصیاتشان به کار برد که نسبت به یک یا چند یون گزینش پذیر عمل نمایند و با استفاده از این مجموعه اقدام به پیش تغلیظ و اندازه‌گیری کاتیون‌ها نمود. با استفاده از کوره گرافیتی و دست‌گاه ICP-AES و ICP-Mass و دستگاه‌های دیگر می توان مقادیر کم نیکل را با استفاده از این جاذب اندازه‌گیری کرد و حد تشخیص کمتری بدست آورد (جدول ۶).

سیگنال بلانک بوده و m شیب نمودار کالیبراسیون می باشد. با توجه به آزمایشات انجام گرفته ۰/۰۰۰۱ و شیب نمودار کالیبراسیون برابر با ۰/۰۰۴۱ می باشد.

تعیین دقت و RSD٪ روش

این متغیر به منظور بررسی دقت آزمایش و نزدیک بودن داده‌های مطالعاتی می باشد. طبق نتایج (جدول ۴)، \bar{X} یا میانگین بازیابی‌ها S یا انحراف استاندارد برای ۳ بار اندازه‌گیری را محاسبه کرده و انحراف استاندارد نسبی (RSD) برای سه بار اندازه‌گیری بدست آمده است. بدون افزایش مقدار مشخصی از یون نیکل (II) روش کار جذب و شستشو صورت گرفت و به دستگاه تزریق شد که مشخص شد دستگاه جذب قابل توجهی را نشان نمی دهد. در بار دوم با افزایش یون نیکل (II) مطابق روش ارائه شده تغلیظ و جداسازی انجام شد.

در واقع برای تعیین مقدار مشخصی از نیکل موجود در نمونه های آب از روش افزایش استاندارد استفاده شد. نتایج این آنالیز در (جدول ۳-۵) نشان داده شده است. همچنان که دیده می شود در نمونه های آبی، در آب رودخانه جاجرود نسبت به نمونه‌های آبی مورد آزمایش مقدار بیشتری نیکل وجود دارد ولی در نمونه آب آشامیدنی شهرری مقدار کمتری نیکل موجود است، می توان به کارایی و قدرت پیش تغلیظ و اندازه گیری نیکل پی برد. در نمونه ی پساب صنعتی میزان قابل توجهی نیکل یافت شد که با دستگاه جذب اتمی شعله ای بررسی شده است و این دستگاه می تواند برای اندازه گیری نیکل در نمونه های آبی به کار رود.

روش پیشنهادی به دلیل این که دارای مقدار حد تشخیص و انحراف استاندارد نسبی کمتری نسبت به دیگر روشها است روش دقیق، ساده‌تر و سریع‌تر

جدول ۵- نتایج اندازه گیری نیکل در نمونه های حقیقی

نمونه	میکروگرم نیکل اضافه شده	جذب اتمی (شعله)	جذب اتمی (کوره)
آب شهر	۰	N.D ^{الف}	N.D
	۲۰/۰۰	۲۰/۰۹(۲/۳) ^ب	۲۳/۰۸(۳/۸)
آب رودخانه جاجرود	۰	۱۵/۰۲(۲/۹)	۱۶/۰۹(۲/۳)
	۲۰/۰۰	۳۶/۵(۳/۰)	۳۵/۴۵(۲/۵)
پساب کارخانه رنگ اسلام شهر	۰	۴۷/۰۷(۳/۰)	۴۶/۳۲(۳/۳)
	۲۰/۰۰	۶۲/۳۲(۳/۰)	۶۲/۱۲(۲/۲)
پساب دانشگاه شهرری	۰	۳۹/۰۳(۲/۶)	۳۹/۳۳(۳/۶)
	۲۰/۰۰	۴۹/۱۸(۲/۶)	۴۹/۸۲(۲/۵)
نمونه سنتزی حاوی یونهای $Co^{2+}, Ni^{2+}, Na^+, Al^{3+}$ $Ba^{2+}, Ca^{2+}, Cu^{2+}$ به غلظت $۰/۲ \mu g$	۰	N.D	N.D
	۲۰/۰۰	۳۶/۵۴(۲/۷۵)	۳۷/۲۰(۳/۰)

الف) Not Detect (قابل تشخیص نیست). ب) RSD مربوط به سه بار تکرار آزمایش است.

جدول ۶ - مقایسه ای بین روش ارائه شده و روش های دیگر

مرجع	حد تشخیص $\mu g.L^{-1}$	انحراف استاندارد نسبی	فاکتور تغلیظ	معادله کالیبراسیون	روش
Moghimi 2012	۲/۸	۳/۲	۲۴/۶	۶-۳۰۰	On-line Solvent extraction- GFAAS
Moghimi etal. 2011	۲/۹	۳/۲	۱۰۰	۱۰۰-۴۰۰	Co- precipitation GFAAS
Tajodini etal. 2011	۱/۳	۱/۳	۵۹/۴	۲۰-۲۰۰	On- line SPE GFAAS
Aref-Azar etal. 2010	۵/۹	۲/۱	۵۰	۰-۲۰/۰	CPE- GFAAS
روش پیشنهادی	۰/۰۹	۰/۷۹	۳۰	۰/۰۰۴۱-۰/۰۷۵	FAAS

نتیجه گیری

روش ارائه شده نسبت به روش هایی که قبلا برای جداسازی و اندازه گیری نیکل (II) گزارش شده بود دارای مزایای قابل توجهی است که این مزایا عبارتند از اینکه: این روش ساده و ارزان بوده و به سرعت برای نمونه های محیطی شامل آب طبیعی بکار می رود. در ضمن استفاده از حلال آلی، سمی و گران قیمت را به حداقل می رساند. همچنین طراحی و توسعه این روش برای پیش تغلیظ، جداسازی و اندازه گیری یون نیکل (II) با توجه به اهمیت آن در صنایع مختلف و کم بودن غلظت این یون در اکثر نمونه ها یک نیاز اساسی است. لذا هدف این پژوهش ارائه یک روش کارا، گزینش پذیر، ارزان و ساده برای ارزیابی مقدار نیکل (II) در نمونه های مختلف می باشد. (در این پژوهش مقدار حجم حد، حد تشخیص و RSD به دست آمده است). پژوهش اخیر نشان داد که اندازه گیری یون نیکل (II) در حد قابل قبولی بدون دخالت گونه مزاحم دیگری صورت می گیرد و بنابراین روش ارائه شده می تواند به سهولت در اندازه گیری مقدار نیکل (II) در نمونه های آبی بکار رود.

منابع

-حیدری، ح ، مقیمی، ع، شهبازی، ح، (۱۳۹۵) "استخراج فاز جامد مقادیر ناچیز کبالت (II) در پساب های صنعتی بوسیله نانو لوله کربنی اصلاح شده و اندازه گیری آن با طیف سنجی اتمی شعله ای". پایان نامه کارشناسی ارشد گرایش شیمی تجزیه دانشگاه آزاد واحد ورامین ص ۱۷۰-۱۱۶

-بزچلو، م ، مقیمی، ع، مظلومی فر، (۱۳۹۲) "پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر ناچیز (II) Cd در پسابهای صنعتی بوسیله نانو گرافن و اندازه گیری آن با استخراج فاز جامد و طیف سنجی اتمی شعله ای". پایان نامه کارشناسی ارشد گرایش شیمی تجزیه دانشگاه آزاد واحد شهرری ص ۱۱۳-۷۴

-اسفنجانی، ش ، مقیمی، ع، مظلومی فر، ع، (۱۳۹۰). "استخراج و پیش تغلیظ (II) Pb با یک بازشیفت جذب شده روی کربن فعال پوشیده شده از سورفاکتانت در نمونه های آبی، اندازه گیری و شناسایی آن با اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای". پایان نامه کارشناسی ارشد گرایش شیمی تجزیه. دانشگاه آزاد واحد شهرری ص ۱۱۱-۷۷.

-مقیمی، ع، (۱۳۹۶). "حذف یون CrO_4^{2-} در پسابهای صنعتی توسط عامل دار شدن نانوذرات فعال مغناطیسی سبوس برنج عامل دار شده با کیتوسان و اندازه گیری آن با طیف سنجی مرئی فرابنفش" مجله شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی، ۲۳:۷ ص ۷۹-۶۷.

- یاری، م ، مقیمی، ع ، بهزاد، ن، پورنامداری، ا، (۱۳۹۶) "پیش تغلیظ مقادیر ناچیز سرب (II) در پسابهای صنعتی ورامین بوسیله نانو لوله کربنی اصلاح شده" فصلنامه علمی پژوهشی زمین شناسی محیط زیست / سال دهم، شماره ۴.

-دایمی کبیری، ل ، مقیمی، ع ، یاری، م، فرهادیار، ن، (۱۳۹۶)، "استخراج فاز جامد مقادیر ناچیز فلوکستین در نمونه های آبی بوسیله نانو لوله کربنی و اندازه گیری آن با طیف سنجی مرئی و ماورابنفش در نمونه های بیولوژیکی" مجله شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی، ۲۴:۷ ص ۲۵-۱۵.

-مقیمی، ع ، شعبانی، م، (۱۳۹۶). "استخراج فاز جامد مقادیر ناچیز مس (II) در پسابهای صنعتی اسلام شهر بوسیله وسیله نانو لوله های کربنی عامل دار شده کربوکسیله و اندازه گیری آن با طیف سنجی اتمی شعله ای" مجله شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی، ۲۹:۹ ص ۸۶-۷۳.

-مقیمی، ع ، (۱۳۹۵). "استخراج فاز جامد برای اندازه گیری مقادیر ناچیز کادمیوم (II) در پسابهای صنعتی توسط عامل دار شدن نانو گرافن اکساید-2 آمینو پیریدین با طیف سنجی جذب اتمی شعله ای" مجله شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی، ۱۹:۶ ص ۴۳-۳۵.

Determination by CV-AAS", Australian Journal of Basic & Applied Sciences 5 (60), 120-126.

-**Moghimi A.**, (2011). "Solid Phase Extraction of Cr (III) from Natural Water by Modified Nano Polyacrylonitrile Fiber", World Applied Sciences Journal, 12 (12), 2252-2259.

-**Moghimi A., A. Gazal**, (2008). Solid-phase extraction derivative aromatic compounds in water samples and determination of using GC-FID, Oriental Journal of Chemistry, 24 (2), 397-403.

-**Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dobonos, S. V., Science.**, (2004), 306, 666

-**Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D.**, Nature., (2005), 438, 1970.

-**Poursharifi M. J., Moghimi A.**, "Cloud-Point Method of Extraction Co (II) and Determination by FAAS", Oriental Journal of Chemistry, (2012), 28 (1), 379-385.

-**Senkal.B.F, Ince.M, Yavuz.E, Yaman.M, J.Talanta**, (2007), 72, 962-967.

-**Tajodini N., Moghimi A.**, (2011), "Spectrophotometric Study of W (VI)-G Lycinamide Complex Formation, Asian Journal of Chemistry" 23 (9), 4186-4192.

-**Aref-Azar H., Moghimi A.**, (2007), Oriental Journal of Chemistry 23 (2), 437-442.

-**Behrouzina S., Zand M., Namdar A., Rahimi H., Moghimi A.**, (2011) "The effect of operational parameters on the output power of copper vapor laser with small-bore tube", International Journal of Fundamental Physical Sciences, 1 (3), 67-72.

-**Ghiasi R., Moghimi A.**, (2011), "A theoretical study of the interaction between $[HB\equiv CH]^-$, $[H_2B=CH_2]^-$, and boratabenzene anions with alkali and alkaline earth metals: properties and structures", Journal of Structural Chemistry 52 (4), 683-689.

-**Moghimi A.**, (2012), "Preconcentration of Zn (II) from Sample Water by Phenyl-iminodiacetic Acid Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes", Journal of Chemical Health Risks 2 (3), 322-328.

-**Moghimi A., Poursharifi M.J.**, (2011), "Preconcentration of Trace Cr (III) using Octadecyl Silica Membrane Modified N, N-Disalicylideneethylenediamine", Asian Journal of Chemistry 23 (9), 3870-3877.

-**Moghimi A., Poursharifi M.J.**, (2011), "Preconcentration Ultra Trace of Mercury (II) in Water Samples Using Dispersive Liquid-liquid Microextraction with Alanine Salicylaldehyde and

Preconcentration of trace amounts of Ni(II) in waste water samples Islamshahr using modified Multiwall nano tube carbon

Mohammed Yari¹, Ali Moghimi^{2*}, Narges Behzad³, Ali Yari⁴, Mahnaz Qomi⁵

1-Asistance professor, Department of Chemistry, , Islamic Azad University, Islamshahr branch, Islamshahr, Iran

2-Associate professor, Department of Organic Chemistry, Faculty of Pharmaceutical Chemistry, Tehran Medical sciences, Islamic Azad university, Tehran, Iran

3- Student of Ph.D. physical chemistry payame Noor University, Mashad Branch, Mashad, Iran

4- Student of Ph.D. , Department of Chemistry, , Islamic Azad University, Islamshahr branch, Islamshahr, Iran

5- Assistance professor Active pharmaceutical ingredients research center (APIRC), Tehran Medical Sciences , Islamic Azad University, Tehran, Iran

Abstract

A sensitive and selective method for extraction of trace amounts of Ni(II) in water samples based on the adsorption of Multi Wall Carbon NanoTube carboxyl. A new methods technique using a disperse solid phase extraction (DSPE) with Multi Wall Carbon NanoTube carboxyl as sorbent was developed for the preconcentration of trace amounts of Ni(II) in Varamin waste water samples and was determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Some of the important parameters on the preconcentration and complex formation were selected and optimized. Under the optimized conditions the limit of detection (LOD) and relative standard deviation were $0.090 \mu\text{g.L}^{-1}$, $0.562 \mu\text{g.L}^{-1}$ and 1.99% respectively. The enrichment factor was 30 and the percentage of recovery was in the range of 95-100%. The method was successfully applied to the recovery of Ni²⁺ in different type of water samples. of Multi Wall Carbon NanoTube carboxyl in this study is full of potential to use as an excellent adsorbent in the extraction method like solid phase extraction (SPE) and solid phase micro extraction (SPME).

Keywords: Multi Wall Carbon NanoTube carboxyl (MWCNT-COOH), Flame atomic absorption spectrometry (FAAS), Ni(II).