

کاربرد ژلهایی با ترکیبات متفاوت آکريل آميد- آليل آگاروز در روش شيب پخش در غشای نازک و بررسی عملکرد آن در اندازه‌گیری فلزهای سنگین موجود در آب

صابر حیدری^{۱*}، جواد سرحدی^۱ و مهري شريف^۲

۱- استادیار بخش تحقیقات خاک و آب، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی جنوب کرمان، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، جیرفت، ایران
۲- کارشناس بخش تحقیقات خاک و آب، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی جنوب کرمان، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، جیرفت، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۸، بازنگری: تیر ۱۳۹۸، پذیرش: مرداد ۱۳۹۸

چکیده: آلودگی محیط‌زیست با فلزات سنگین، نگرانی‌های عمده‌ای را ایجاد کرده‌اند. به‌تازگی، پژوهشگران روش جدیدی به نام شیب پخش در غشای نازک (DGT) معرفی کرده‌اند. از مزیت‌های این روش اندازه‌گیری درجا یون‌ها، به ویژه در محیط‌های آبی است. در ساخت ژلهای موردنیاز در این روش به‌طور معمول، مواد مورد استفاده ثبت اختراع شده‌اند. در این پژوهش، جایگزینی ژلهایی با ترکیبات متفاوت آکريل آميد- آليل آگاروز به جای موادی که ثبت اختراع شده‌اند و اثر این مواد در ضریب پخشیدگی فلزات سنگین در ژل لایه انتشار بررسی شد. همچنین، عملکرد DGT در محلول شامل عناصر فلزات سنگین نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش pH، نسبت تورم افزایش می‌یافت هرچند که در گستره pH بین ۴ تا ۹ تغییرات زیادی در نسبت تورم مشاهده نشد. نتایج نشان داد ضرایب پخشیدگی در محلول‌های غیرآلی، مستقل از قدرت یونی بود. اگرچه با افزایش قدرت یونی نتایج به‌دست آمده از ضریب پخشیدگی در تکرارهای متفاوت گستره خطای کمتری داشت. مقادیر ضرایب پخشیدگی در کاتیون‌های متفاوت در دو نوع ژل بین ۶۰ تا ۸۵ درصد مقادیر ضرایب پخشیدگی آن عناصر در آب بود. با افزایش عامل پیوندی عرضی به دلیل کوچک‌تر شدن منافذ ژل، ضریب پخشیدگی کاهش یافت. مقدار فلزهای سنگین اندازه‌گیری شده با روش DGT، همبستگی خطی نزدیکی با مقدار کاتیون‌های موجود در محلول داشت (۲۲ برابر با ۰.۹۳ تا ۰.۹۹).

واژه‌های کلیدی: آکريل آميد، آگاروز، DGT، فلزهای سنگین

مقدمه

آب‌های طبیعی به دلیل فرایندهایی مانند انحلال ذرات، تشکیل کلوئیدها و تجمع آن‌ها به‌ندرت در تعادل شیمیایی هستند و جمع‌آوری نمونه‌های آب می‌تواند پویایی ذرات و کلوئیدها در آب را مختل کند و سبب تغییر در غلظت محلول عناصر شود [۲]. همچنین، فرایندهای نمونه‌برداری و ذخیره‌سازی آب به منظور

در عصر حاضر، آلودگی محیط‌زیست با فلزات سنگین، نگرانی‌های عمده‌ای را ایجاد کرده‌اند [۱]. آلودگی فلزی آب‌ها می‌تواند با روش‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوتی اندازه‌گیری شود؛ با این حال بسیاری از آن‌ها در عمل محدودیت‌هایی دارند.

برخی از پژوهشگران سعی در جایگزینی ژل‌های این ابزار داشتند. دوچکاو و دیویس [۱۵] از آگاروز در لایه انتشار برای اندازه‌گیری جیوه استفاده کردند که مقادیر اندازه‌گیری شده با آن‌ها نسبت به ژل آکریل‌آمید در DGT به دلیل عدم جذب جیوه با تکپارهای آگاروز به مقدار واقعی نزدیک بود. همچنین، پژوهشگران دیگری نیز آگاروز را به منظور اندازه‌گیری اورانیم [۱۶] و پادزیست‌ها [۱۷] به کار گرفتند. وانگ و همکارانش [۱۸] از آگاروز به جای ژل پلی آکریل‌آمید در DGT برای اندازه‌گیری کاتیون‌ها و آنیون‌ها استفاده کردند. آنان دامنه ضرایب پخشیدگی $6,56 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ تا $8,64 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ برای کاتیون‌ها و $5,91$ تا $8,41 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ برای آنیون‌ها به دست آوردند که همبستگی بالایی با ژل‌های دارای حق ثبت داشت. اگرچه، ژل‌های آگاروزی از قوام و دوام فیزیکی مناسب برخوردار نبودند و کار با آن‌ها سخت‌تر بود. لارنر و سین [۱۹] از کاغذ سوانگاری^۱ به عنوان لایه انتشار در DGT استفاده کردند که در بررسی آنان مقادیر اندازه‌گیری شده با آنان به دلیل کوچکی منافذ کاغذ سوانگاری و عدم عبور احتمالی عناصر پیوند یافته با مواد آلی، کمتر از مقدار واقعی اندازه‌گیری شد. این روش به دلیل هزینه بالای واردات آن برای اندازه‌گیری فلزات سنگین در ایران عملیاتی نشده است و چون در ساخت ژل‌های موردنیاز در DGT از مواد ثبت اختراع شده^۲ استفاده می‌شود، امکان ساخت آن از نمونه اصلی فراهم نبود. همچنین، تغییر در ترکیب‌های این ژل می‌تواند کارایی آن را تحت تأثیر قرار دهد. برای نخستین بار حیدری و همکارانش [۶] روش جدیدی برای تولید ژل‌های موردنیاز برای ساخت این ابزار استفاده کردند و از آن برای اندازه‌گیری فسفر آب و خاک استفاده کردند ولی کارایی این روش جدید برای اندازه‌گیری غلظت عناصر سنگین موردبررسی قرار نگرفت و از آنجاکه در محاسبات مربوط به DGT، ضریب پخشیدگی هر یون اهمیت دارد. بنابراین، هدف از این پژوهش، بررسی ژل ساخته شده جدید در مطالعه پخشیدگی کاتیون‌های کادمیم، روی، مس و سرب در ژل و در نهایت اندازه‌گیری این عناصر برای بررسی دقت و واسنجی^۸ آن‌ها در آب است.

اندازه‌گیری عناصر نیز می‌تواند سبب تغییر در شکل و غلظت عناصر فلزی در آن شود. بنابراین، استفاده از روش‌هایی که قادر به اندازه‌گیری درجا عناصر فلزی در محلول آب‌ها باشد، ضروری به نظر می‌رسد [۳].

DGT^۱ یک روش به نسبت جدید است که در سال ۱۹۹۴ توسط دیویسون و ژانگ در دانشگاه لانکستر انگلیس ارائه شده است. این روش به عنوان یک ابزار مفید در تشخیص و گونه‌بندی آنالیت‌ها و زیست فراهمی^۲ آن‌ها در آب و خاک به کار می‌رود که بر پایه انتقال به صورت پخشیدگی آنالیت‌ها در لایه نازک هیدروژل استوار است [۴]. آزمایش‌های این روش اندازه‌گیری درجای یون‌ها، به ویژه در محیط‌های آبی، مانند رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و دریاها است. با کاربرد این روش می‌توان از بروز مشکلاتی که در حمل نمونه‌های آبی به محل اندازه‌گیری ایجاد می‌شود، جلوگیری کرد. همچنین، به دلیل قابلیت کاربری آسان می‌توان از آن برای اندازه‌گیری یون‌ها یا عناصر در اعماق متفاوت محیط‌های آبی استفاده کرد، بدون اینکه به نمونه‌برداری‌های هزینه‌بر نیاز باشد [۵]. این فن شامل یک ابزار با دو لایه است: یک ژل پلی‌آکریل‌آمید هیدراته به عنوان یک لایه انتشار^۳ و یک لایه بستگی^۴ که پلی‌آکریل‌آمید هیدراته اشباع شده با فری‌هیدرید یا رزین‌های شیمیایی است. پلی‌آکریل‌آمید هیدراته شامل حدود ۹۵٪ آب است و اندازه منافذ آن با توجه به مقدار و نوع عامل پیوندی عرضی^۵ حدود ۱ تا ۲۰ نانومتر است [۶]. اصل اولیه این فن بر مبنای انتشار یون‌ها از محیط آبی به یک لایه بستگی از بین یک لایه انتشار است. در نتیجه سرعت پخشیدگی یون از لایه انتشار، یکی از مهم‌ترین قسمت‌های این فن است [۷]. پژوهشگران بسیاری این فن را برای اندازه‌گیری کاتیون‌های و آنیون‌های متفاوت در آب [۸ تا ۱۰] به کار گرفتند. این روش به صورت گسترده‌ای به وسیله جوامع علمی در زمینه‌هایی مانند پایش کیفیت آب [۱۱]، زیست فراهمی عناصر در آب [۱۲]، غلظت فلزات سنگین در رودخانه‌های شهری با شرایط بسیار متنوع آب‌شناسی مانند دریای سیاه [۱۳] و کارخانه‌های تصفیه فاضلاب [۱۴] استفاده شده است. همچنین،

1. Diffusive Gradient in Thin films 2. Bioavailability 3. Diffusive layer 4. Binding layer 5. Cross-linker 6. Chromatography
7. Patented Cross-Linker 8. Calibration

بخش تجربی

اصول روش DGT

از ترکیب معادله‌های ۲ و ۳، غلظت کاتیون‌ها در محلول با معادله ۴ قابل محاسبه است [۱۵].

$$C = M\Delta g / (DA t) \quad (4)$$

مقدار M به صورت مستقل قابل محاسبه است که در این حالت، لایه بستگی پس از به کارگیری DGT جدا و در حجم مشخصی از نیتریک اسید ۲ مولار (V_{gel}) (در این روش ۵ میلی‌لیتر) قرار داده می‌شود. غلظت فلزات سنگین در اسید (C_e) با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و مقدار جرم آن‌ها با معادله ۵ محاسبه می‌شود.

$$M = C_e (V_{gel} + V_{acid}) \quad (5)$$

مواد و دستگاه‌ها

آکریل‌آمید، آگاروز، آمونیم پرسولفات، TEMED^۱، سدیم بوروهیدرات، آلایل‌گلیسیدیل اتر، متانول، رزین تبادل کاتیونی، سدیم نیترات، نیتریک اسید از شرکت سیگما-آلدریج خریداری شدند. قسمت‌های پلاستیکی ابزار DGT از نمونه‌ی اصلی وارداتی آن از دانشگاه لنکستر و به صورت قالب‌گیری با تجهیزات صنعتی تهیه شد.

تهیه ژل لایه انتشار و جذب

در نمونه خارجی برای ساخت ژل‌های DGT، آکریل‌آمید که تکپارهای آن با یک عامل پیوند عرضی ثبت اختراع شده با یکدیگر پیوند داشتند، به کار گرفته شده بود. در پژوهش حاضر، برای ساخت ژل آکریل‌آمید از عامل پیوند عرضی مشتق شده از آگاروز با پیوندهای آلیلی استفاده شد. عامل پیوند عرضی با افزودن ۳۳ میلی‌گرم سدیم بوروهیدرید و ۱٫۶ میلی‌لیتر آلایل‌گلیسیدیل اتر به مخلوط آگاروز (۱ گرم) و سود (۳۳ میلی‌لیتر با غلظت ۰٫۳ نرمال) و تکان دادن آن برای ۱۲ ساعت و سپس، آب‌گیری آن با متانول و خشک کردن آن در آون به دست آمد. ژل انتشار با انحلال

این روش بر پایه انتقال یون‌ها به صورت پخشیدگی در لایه انتشار (ژل پلی‌آکریل‌آمید) به ضخامت Δg و جذب آن‌ها در لایه جذب است. لایه انتشار نسبت به یون‌ها نفوذپذیر است [۲۰] و وجود لایه انتشار سبب ایجاد شیب غلظت ماندگار از محلول به سمت لایه بستگی می‌شود. اندازه‌گیری غلظت یون‌ها در محلول با به کارگیری قانون اول فیک^۱ و مقادیر تجمع یافته از این یون‌ها در لایه بستگی انجام می‌شود. برای اندازه‌گیری فلزات سنگین، از ژل اشباع‌شده با رزین کاتیون تبدلی^۲ به عنوان لایه بستگی استفاده می‌شود. اگر شیب غلظت در طول زمان کاربرد ثابت بماند و مقادیر ثابتی از یون در اختیار DGT قرار گیرد، شار فلزات سنگین پخشیده شده از لایه انتشار به سمت لایه بستگی به صورت زیر بیان می‌شود [۲۲].

$$F = D(C-C') / \Delta g \quad (1)$$

که در آن، D ضریب پخشیدگی مؤثر کاتیون‌ها در ژل، C غلظت در محلول و C' غلظت در سطح تماس بین لایه انتشار و لایه بستگی که کاتیون‌های پیوندیافته با رزین کاتیون تبدلی است. اگر کاتیون به صورت مؤثری با لایه بستگی پیوند یابد، C' صفر می‌شود؛ بنابراین، معادله ۱ به صورت معادله ۲ ساده می‌شود.

$$C = F\Delta g / D \quad (2)$$

با توجه به تعریف، شار که عبارتست از جرم کاتیون جذب‌شده در لایه بستگی (M) که از لایه انتشار با سطح (A) در زمان معین (t) پخشیده شده است، از معادله ۳ به دست می‌آید.

$$F = M / At \quad (3)$$

1. Fick's 1st Law 2. Cation exchange resin 3. N,N,N',N'- tetramethylethylenediamine

معادله ۶ استفاده می‌شود:

$$F = D(\partial C/\partial x) \quad (۶)$$

که در آن، F شدت جریان و $C/\partial x \partial$ ، شیب غلظت در ژل است. با گذشت زمان، پخشیدگی کاتیون از غلظت بیشتر به غلظت کم ایجاد و یک شیب خطی بین دو قسمت در ژل ایجاد می‌شود. در هر زمانی شدت جریان لحظه‌ای با معادله ۶ قابل محاسبه است. از آنجاکه مقدار پخش شده در زمان‌های کوتاه بسیار کمتر از مقدار اولیه است، تفاوت غلظت نسبت به فاصله یا همان ضخامت ژل ثابت می‌شود که در این صورت شدت جریان نیز ثابت است. مقدار شدت جریان با معادله ۷ و از تقسیم مقدار جرم (M) بر واحد سطح (S) بر زمان (t) به دست می‌آید.

$$F = M/St \quad (۷)$$

با ترکیب معادله‌های ۶ و ۷، و با فرض شیب یا تفاوت غلظت ثابت، معادله ۸ به دست می‌آید.

$$M = (DtS\Delta C)/x \quad (۸)$$

در آزمایشگاه غلظت کاتیون در بخشی از ابزار که محلول بدون کاتیون ریخته شد (B) با زمان به دست آمد. با دانستن حجم محلول در آن قسمت، جرم (M) کاتیون محاسبه شد. برای محاسبه دقیق‌تر می‌توان حجم محلولی که برای اندازه‌گیری کاتیون از قسمت B برداشته می‌شود را نیز از هر مرحله کم کرد. در زمان کمتر از ۲ ساعت غلظت در قسمت B نسبت به قسمت A بسیار کمتر و تفاوت غلظت در زمان‌های متفاوتی ندارند. با رسم نمودار M در مقابل t که به صورت یک خط در می‌آید، شیب آن برابر α قابل محاسبه است. با توجه به معادله $\alpha = DSC/x$ و مقدار معلوم S ، x ، α و تفاوت غلظت میانگین در هر زمان، مقدار

آلیل آگاروز ۰٫۲٪ تا ۰٫۶٪ (w/v) در آب ۹۵ درجه سانتی‌گراد و افزایش آکریل‌آمید ۱۰ تا ۲۰٪ (w/v)، پرسولفات ۱۰٪ (w/v) به عنوان آغازگر^۱ و کاتالیست TEMED و قالب‌گیری بین دو شیشه با فاصله مشخص تهیه شد [۲۳]. لایه بستگی نیز به صورت مشابه با لایه انتشار اما با ۳ گرم رزین تبادل کاتیونی در هر ۱۰ میلی‌لیتر محلول ژل تهیه شد. سپس، ژل‌ها به مدت ۲ ساعت در آب یون‌زدوده قرار داده شدند. در طول این دو ساعت آب حداقل ۲ بار تعویض شد تا همه مواد ناخواسته از ژل خارج شود. در پایان ژل‌ها برای تثبیت و شکل‌گیری نهایی، در محلول ۰٫۰۳ مولار $NaNO_3$ به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. این ژل‌ها تا ۳۳ روز با نگهداری در محلول ۰٫۰۳ مولار $NaNO_3$ و یخچال قابل استفاده هستند [۲۴].

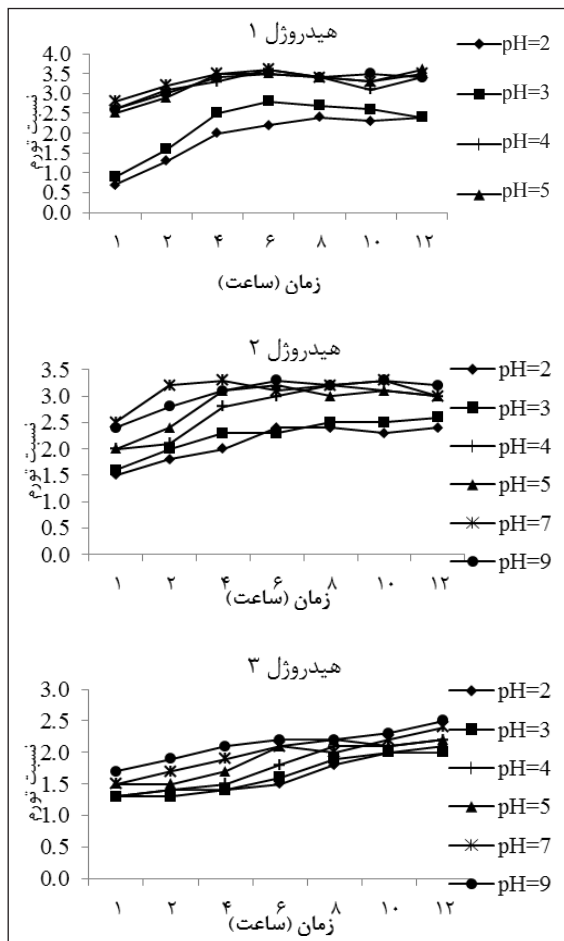
ابزار DGT شامل دو قسمت پلاستیکی بود که لایه‌ها را به یکدیگر پیوند می‌زد. لایه انتشار (ژل آکریل‌آمید و صافی غشایی) بر لایه بستگی^۲ قرار گرفته بود، به گونه‌ای که صافی غشایی با محیط بیرون در تماس بود. قطر قسمت پنجره‌ای ژل که با محیط بیرون تماس داشت، ۲۰ میلی‌متر بود. ضخامت لایه بستگی ۰٫۶، لایه انتشار ۰٫۸ و صافی غشایی ۰٫۱۳۵ میلی‌متر بود [۲۵ و ۲۶].

اندازه‌گیری ضریب پخشیدگی فلزات سنگین در ژل انتشار

به منظور مطالعه ضریب پخشیدگی در ژل انتشار، از ابزاری استفاده شد که شامل دو قسمت جداگانه که با منفذ دایره‌ای شکل به قطر ۱٫۵ سانتی‌متر با یکدیگر ارتباط دارند، است. ژل به قطر ۲٫۵ سانتی‌متر در این قسمت قرار داده شده و به صورت کامل در جای خود محکم شد. در یک قسمت از ابزار محلول عناصر سرب، روی، مس و کادمیم با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و در قسمت دیگر همان مقدار محلول بدون هیچ‌گونه عنصری افزوده شد. در فواصل زمانی تقریبی ۵ دقیقه از محلول بدون کاتیون، ۵ میلی‌لیتر محلول برداشته و مقدار کاتیون‌های آن با دستگاه جذب اتمی مدل پرکین المر خوانده شد [۲۷ و ۲۸].

برای محاسبه ضریب پخشیدگی در ژل، از قانون اول فیک از

1. Initiator 2. Resin gel



شکل ۱ نسبت تورم در هیدروژل‌های متفاوت با تغییر pH

ضرایب پخشیدگی فلزهای سنگین در ژل

ضرایب پخشیدگی یون‌های فلزی در ژل اندازه‌گیری شده و به ۲۵ درجه سانتی‌گراد اصلاح و با مقادیر شناخته‌شده آن در آب در جدول ۲ مقایسه شده‌اند. همچنین، نسبت ضرایب پخشیدگی فلزهای سنگین در ژل‌های شماره ۲ و ۴ به آب در غلظت‌های متفاوت NaNO_3 در شکل ۵ نشان داده شده است. در قدرت یونی 0.001 تا 0.1 مولار، ضرایب پخشیدگی همه عناصر به تقریب یکسان بود. دامنه خطا نیز برای هر عنصر با توجه به ۴ تکرار رسم شد. منابع عمده این خطا در اندازه‌گیری‌های متفاوت احتمال دارد ناشی از ضخامت لایه انتشار و دمایی که آزمایش در آن

ضرایب پخشیدگی محاسبه شد [۲۸].

نتیجه‌ها و بحث

ویژگی‌های ژل

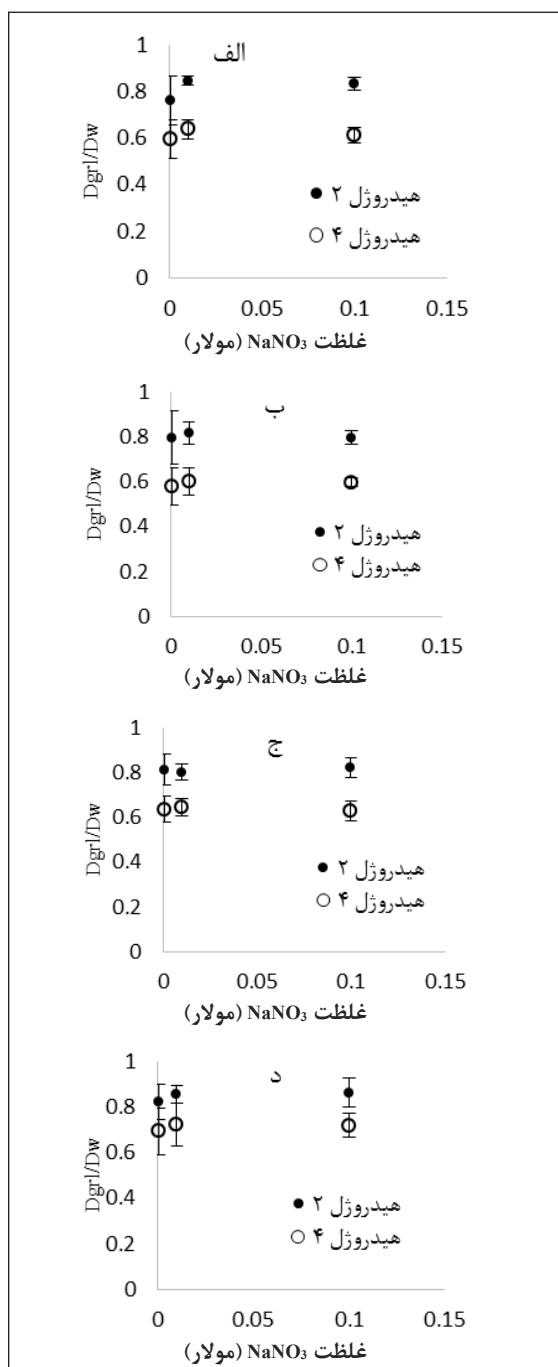
برای دستیابی به بهترین ترکیب ژل، ژل‌هایی با درصد‌های تکپارهای متفاوت ساخته شد. ترکیب و ویژگی چهار هیدروژل در جدول ۱ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ژل ۱ با آکریل‌آمید و آگاروز پایین‌تر بیشتر در معرض تورم بوده و حاوی ۹۸٪ آب است و پس از آن ژل‌های شماره ۲، ۳ و ۴ با مقدار آب ۹۵، ۹۱ و ۸۷ درصد قرار دارند. این را می‌توان براساس افزایش تکپار در یک حجم ثابت ژل توضیح داد که منجر به کاهش فضای آزاد برای آب می‌شود. نتایج مربوط به تورم مطابق با مشاهدات سایر پژوهشگران [۲۹] بوده است. مقدار تورم عامل تعیین‌کننده در درصد نهایی آب در ژل است. مقدار تورم بالا، به این معنی است که آب‌های موجود در هیدروژل، انتشار فلز را از راه هیدروژل تسهیل می‌کند. از طرف دیگر، مقدار بالای آب در ژل یا آکریل‌آمید و آگاروز کمتر، منجر به کاهش پایداری ژل می‌شود.

جدول ۱ ویژگی‌های هیدروژل‌های سنتز شده

شماره هیدروژل	آکریل‌آمید (%)	عامل پیوند عرضی (%)	مقدار آب ژل (%)	نسبت تورم
۱	۱۰	۰.۲	۹۸	۳.۵
۲	۱۵	۰.۳	۹۵	۳.۲
۳	۲۰	۰.۴	۹۱	۲.۵
۴	۲۰	۰.۶	۸۷	۲

اثر pH بر آبیوشی ژل در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در pH‌های پایین، هیدروژل بیشتر تحت تأثیر قرار گرفته و نسبت تورم آن با زمان تغییر بیشتری یافته است. همچنین، با افزایش تکپارهای هیدروژل تغییرات تورم نسبت به pH کاهش یافته است. این حالت می‌تواند به دلیل افزایش آبکافت و تغییر حالت گروه‌های عاملی در هیدروژل باشد. در بررسی دیگری [۲۹] نیز این حالت مشاهده شده است.

در قدرت یونی پایین (۰٫۰۰۰۱ مولار) افزایش می‌یابد.



شکل ۲ نسبت ضریب پخشیدگی کاتیون در ژل به آب در غلظت‌های متفاوت NaNO_3 در Zn (الف)، Cd (ب)، Cu (ج) و Pb (د)

انجام گرفته است، باشد. کمترین ضریب پخشیدگی مربوط به کادمیم در ژل شماره ۴ بود که ۶۰ درصد ضریب پخشیدگی این عنصر در آب بود. همان‌طور که از جدول ۲ مشاهده می‌شود، افزایش عامل پیوندی عرضی ضریب پخشیدگی عناصر را کاهش داد.

جدول ۲ تغییرات ضریب پخشیدگی کاتیون‌ها در آب و ژل ساخته شده با عامل پیوندی عرضی آلیل آگاروز در محلول زمینه ۰٫۰۱ مولار NaNO_3

کاتیون	نوع هیدروژل	D_{25}	D_w	D_{25}/D_w (%)
Zn	۲	610.8 ± 0.25	۷٫۱۵	۸۵
Zn	۴	475.6 ± 0.39	۷٫۱۵	۶۴
Cd	۲	585 ± 0.62	۷٫۱۷	۸۲
Cd	۴	473.2 ± 0.44	۷٫۱۷	۶۰
Cu	۲	586 ± 0.32	۷٫۳۳	۸۰
Cu	۴	478 ± 1.05	۷٫۳۳	۶۵
Pb	۲	812 ± 0.97	۹٫۴۵	۸۶
Pb	۴	682 ± 0.94	۹٫۴۵	۷۲

D_{25} میانگین ضریب پخشیدگی کاتیون در ژل ($\times 10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) با چهار تکرار، D_w ضریب پخشیدگی کاتیون در آب ($\times 10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)، D_{25}/D_w (%) نسبت ضریب پخشیدگی کاتیون در ژل نسبت به ضریب پخشیدگی آن کاتیون در آب

ژل‌ها در سطوح تکپارهای خود دارای بار منفی هستند که این بار منفی سبب می‌شوند که ضریب پخشیدگی کاتیون در ژل به صورت غیرعادی افزایش یافته و از آب نیز بیشتر شود ولی استفاده از محلول زمینه سبب خنثی شدن این سطوح باردار شده و مانع از واکنش ژل با کاتیون‌ها می‌شود. افزایش قدرت یونی سبب کاهش دامنه خطا شده و نشان می‌دهد که مقادیر ضرایب پخشیدگی به دست آمده در تکرارهای متفاوت شباهت بیشتری به یکدیگر دارد (شکل ۲). وارنکن و همکارانش [۳۰] بیان داشتند که افزایش قدرت یونی، واکنش ژل با کاتیون‌ها را کاهش می‌دهد و سبب می‌شود تجمع کاتیون در ژل کاهش یافته و ضریب پخشیدگی کاتیون در ژل به ضریب آن در آب نزدیک شود. آنان در آزمایش‌های خود مشاهده کردند که ضریب پخشیدگی کاتیون‌ها

متفاوت از لایه انتشار DGT است، این گزارش ضرایب انتشار چهار فلز در مقادیر متفاوت قدرت یونی را گزارش می‌دهد که می‌توان از آن در اندازه‌گیری‌های بعدی با DGT استفاده کرد. زانگ و دیویسون [۲۵] عملکرد DGT را برای اندازه‌گیری فلزات سنگین در اقیانوس اطلس شمالی مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنان نشان داد که یک رابطه خطی بین مقدار اندازه‌گیری شده فلزهای سنگین و مقدار واقعی اندازه‌گیری شده با روش رایج وجود داشت. وجود رابطه خطی نشان‌دهنده جریان ثابتی از فلزهای سنگین به سمت DGT است. هارپر و همکارانش [۳۱] گزارش کردند که اگر فراهمی مناسبی از عنصر به نزدیک DGT وجود نداشته باشد، از آنجا که به هم‌خوردگی به پخشیدگی مولکولی محدود شده که آن هم سرعت مناسبی برای حفظ غلظت در نزدیکی DGT ندارد، غلظت عنصر در سطح تماس با DGT و شارش آن در لایه پخش با زمان کاهش می‌یابد و مقدار اندازه‌گیری شده با DGT کمتر از مقدار واقعی برآورد می‌شود. البته در نتایج زانگ و دیویسون [۲۵] مقدار Zn اندازه‌گیری شده با DGT، ۴۴ درصد مقدار واقعی آن بود. این تفاوت احتمال دارد به دلیل این باشد که DGT تنها گونه‌های قابل دسترس را اندازه‌گیری می‌کند و گونه‌های آلی و کلوئیدهای بزرگ به دلیل اندازه خود که قادر به عبور از منافذ ژل نیستند، قابل اندازه‌گیری نبودند. به همین دلیل می‌توان از این روش در مطالعه گونه‌بندی عناصر در آب، رسوبات و خاک نیز استفاده کرد. در پژوهش حاضر، به دلیل به کارگیری گونه‌های یونی عناصر و زیاد بودن مقدار محلول مورد استفاده (۱۰ لیتر)، مقدار مناسبی از عناصر در سطح تماس DGT با محلول در دسترس قرار گرفت و در نتیجه مقدار عنصر اندازه‌گیری شده با DGT به مقدار واقعی بسیار نزدیک بود. برای پژوهش‌های بیش‌تر لازم است این ابزار در آب طبیعی نیز به کار گرفته شود.

نتیجه‌گیری

روش DGT به‌عنوان یک ابزار مفید برای اندازه‌گیری درجا یون‌ها، به ویژه در محیط‌های آبی، مانند رودخانه‌ها، دریاچه‌ها

حیدری و همکارانش [۶] ضریب پخشیدگی فسفر در این هیدروژل را $6.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ به دست آوردند که تفاوتی نسبت به ژل ساخته‌شده با عامل پیوند عرضی با حق ثبت نداشته است. زانگ و دیویسون [۲۸] در پژوهش‌های خود قطر منافذ ژل آکریل‌آمیدی ساخته‌شده با عامل پیوندی عرضی با حق ثبت را بیشتر از ۵ نانومتر گفتند و همین اندازه منافذ در عبور راحت‌تر یون‌ها از ژل پخش مؤثر است. مقدار عامل پیوندی عرضی مورد استفاده در ساخت هیدروژل در مقاومت آن به پارگی و قابلیت حمل آن مؤثر است. به این ترتیب که با افزایش عامل پیوند عرضی در ساخت ژل به دلیل کوچک‌تر شدن منافذ ژل، مقاومت آن به پارگی افزایش و در نتیجه کاربری آن آسان‌تر می‌شود ولی انتظار بر این است که ضریب پخشیدگی کاتیون‌ها در آن کاهش یابد. به همین دلیل لازم است، عامل پیوند عرضی به مقداری افزوده شود که افزون بر اینکه مقاومت مناسبی به پارگی دارد، مقدار ضریب پخشیدگی عناصر در آن تحت تأثیر قرار نگیرد.

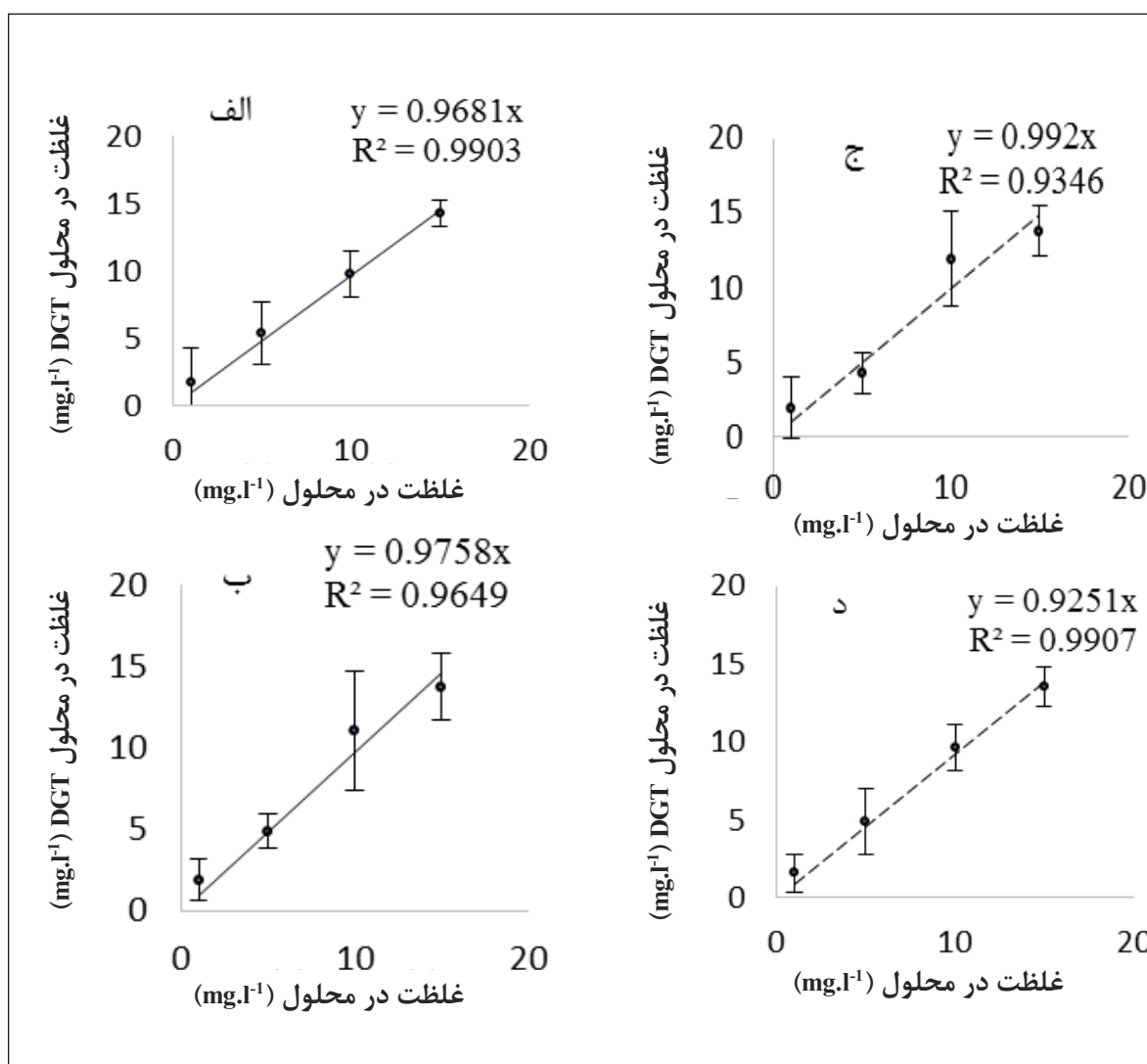
عملکرد DGT در آب

به منظور بررسی عملکرد DGT ساخته‌شده با آلایل آگاروز به‌عنوان عامل پیوندی عرضی، واحدهای DGT در ۱۰ لیتر محلول حاوی هر یک از کاتیون‌ها با غلظت ۱، ۵، ۱۰ و ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر که دائم در حال هم‌خوردن است، قرار داده شد. پس از ۲۴ ساعت، واحدهای DGT از محلول خارج شده و مقادیر CDGT با معادلات یک تا چهار محاسبه شد. مقادیر به دست آمده در مقابل مقادیر غلظت هر یک از این عناصر در محلول در شکل ۶ قرار داده شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، همبستگی مناسبی بین مقدار کاتیون‌های Zn، Cd، Cu و Pb اندازه‌گیری شده در DGT و محلول وجود دارد.

کاربرد DGT به صورت گسترده‌ای در آب، رسوبات و خاک در حال افزایش است و با توجه به عدم دسترسی و گران بودن آن در ایران لازم بود که نسبت به تهیه آن با مواد موجود اقدام شود و از آنجا که تفسیر صحیح اندازه‌گیری‌های انجام‌شده با این روش، نیازمند دانستن ضرایب انتشار گونه‌های کاتیونی و آنیونی

ضریب پخشیدگی در هیدوژل با ۰.۳٪ عامل پیوند عرضی به ترتیب مربوط به سرب و مس بود که ۸۶ و ۸۰ درصد ضریب پخشیدگی این عناصر در آب بود. همچنین، عملکرد DGT ساخته‌شده در ایران در اندازه‌گیری کاتیون‌های موردنظر با توجه به محاسبات مربوط به ضرایب پخشیدگی محلول مناسب بود و همبستگی ۹۳ تا ۹۹ درصدی بین مقدار واقعی این عناصر در محلول و مقادیر به‌دست آمده با این روش به‌دست آمد.

و دریاها است. به‌کارگیری این ابزار، نیازمند بررسی ویژگی‌های آن به‌ویژه محاسبه ضریب پخشیدگی عناصر متفاوت در لایه انتشار آن است. پژوهش حاضر ضرایب پخشیدگی عناصر متفاوت را به‌دست آورد که بسیار نزدیک به مقادیر محاسبه‌شده با ابزار استاندارد DGT به وسیله زانگ و دیویسون بود. در این پژوهش، ضرایب پخشیدگی عناصر سرب، روی، کادمیم و مس که جز فلزات سنگین با اهمیت هستند، به دست آمد. بالاترین و کم‌ترین



شکل ۳ غلظت اندازه‌گیری شده Zn (الف)، Cd (ب)، Cu (ج) و Pb (د) با DGT نسبت به غلظت این کاتیون‌ها در محلول در زمان کاربری ۲۴ ساعت

- [1] Ferusson, J.; "Chemistry of environmental impact and health effect. The heavy elements" 1990, Pergamon Press, Oxford, 1990.
- [2] Campbell, P.G.; Tessier, A.; and Turner, D.; "IUPAC Series on analytical and physical chemistry of environmental systems". Wiley, Chichester. 1995.
- [3] Diviš, P.; Machát, J.; Szkandera, R.; Dočekalová, H.; International Journal of Environmental Research 6(1), 87-94, 2012.
- [4] Zhang, H.; Davison, W.; Gadi, R.; Kobayashi, T.; Analytica Chimica Acta 370(1), 29-38. 1998.
- [5] Leermakers, M.; Gao, Y.; Gabelle, C.; Løjen, S.; Ouddane, B.; Wartel, M.; Baeyens, W.; Water, Air and Soil Pollution 166(1-4), 265-286, 2005.
- [6] Heidari, S.; Reyhanitabar, A.; Oustan, S.; Olad, A.; Communications in Soil Science and Plant Analysis 47(10), 1239-1251, 2016.
- [7] Larner, B.L.; Seen, A.J.; Analytica chimica acta 539(1-2), 349-355, 2005.
- [8] Zhang, D., Zhu, Y.; Xie, X.; Han, C.; Zhang, H.; Zhou, L.; Li, M.; Xu, G.; Jiang, L.; Li, A.; Water research 157, 292-300, 2019.
- [9] Wang, X.; Cai, W.; Panther, J.G.; Liu, S.; Xie, F.; Wang, G.; Zhao, H.; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 537, 109-115, 2018.
- [10] Uher, E., Besse, J.P.; Delaigue, O.; Husson, F.; Lebrun, J.D.; Applied Geochemistry 88, 247-257, 2018.
- [11] Dabrin, A.; Ghestem, J.P.; Uher, E.; Gonzalez, J.L.; Allan, I.; Schintu, M.; Montero, N.; Balaam, J.; Peinerud, E.; Miège, C.; Environmental pollution 208, 299-308, 2016.
- [12] Zhang, H.; Davison, W.; Environmental Chemistry 12(2), 85-101, 2015.
- [13] Dakova, I.; Vasileva, P.; Karadjova, I.; Karadjov, M.; Slaveykova, V.; International Journal of Environmental and Analytical Chemistry, 91(1), 62-73, 2011.
- [14] Buzier, R.; Tusseau-Vuillemin, M.H.; Keirsbulck, M.; Mouchel, J.M.; Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C 36(12), 500-505, 2011.
- [15] Dočekalová, H.; Diviš, P.; Talanta 65(5), 1174-1178, 2005.
- [16] Gregusova, M.; Dočekal, B.; Analytica chimica acta 684(1-2), 142-146, 2011.
- [17] Chen, C.E.; Zhang, H.; Jones, K.C.; Journal of Environmental Monitoring 14(6), 1523-1530, 2012.
- [18] Wang, Y.; Ding, S.; Gong, M.; Xu, S.; Xu, W.; Zhang, C.; Analytica chimica acta 945, 47-56, 2016.
- [19] Larner, B.L.; Seen, A.J.; Analytica Chimica Acta 539(1-2), 349-355, 2005.
- [20] Dahlgvist, R.; Zhang, H.; Ingri, J.; Davison, W.; Analytica Chimica Acta 460(2), 247-256, 2002.
- [21] Hooda, P.; Zhang, H.; Davison, W.; Edwards, A.; European Journal of Soil Science 50(2), 285-294, 1999.
- [22] Davison, W.; Zhang, H.; Environmental Chemistry 9(1), 1-13, 2012.
- [23] Chiar, M.; Campoleoni, A.; Conti, P.; Felli, C.; Patrosso, M.C.; Brogren, C.H.; Electrophoresis, 17(3), 473-478, 1996.
- [24] Ernstberger, H.; Zhang, H.; Davison, W.; Analytical and bioanalytical chemistry 373(8), 873-879, 2002.

- [25] Zhang, H.; Davison, W.; Analytical chemistry 67(19), 3391-3400, 1995.
- [26]*
*ریحانی تبار، ع.؛ حیدری، ص. و اولاد، ع.؛ تحقیقات آب و خاک ایران ۴۶(۱)، ۱۶۱-۱۵۱، ۱۳۹۳.
- [27] Chang, L.Y.; Davison, W.; Zhang, H.; Kelly, M.; Analytica Chimica Acta 368(3), 243-253, 1998.
- [28] Zhang, H.; Davison, W.; Analytica Chimica Acta 398(2-3), 329-340, 1999.
- [29] Bajpai, A.; Giri, A.; Carbohydrate polymers 53(3), 271-279, 2003.
- [30] Warnken, K.W.; Zhang, H.; Davison, W.; Analytical chemistry 77(17), 5440-5446, 2005.
- [31] Harper, M.P., Davison, W.; Tych, W.; Environmental Modelling & Software 15(1), 55-66, 2000.

Application of different acrylamide-allyl-agarose gels in diffusive gradient in thin films and its performance on measuring heavy metals in water

Saber Heidari^{1,*}, Javad Sarhadi¹, Mehri Sharif²

1. Faculty Members of Soil and Water Research Department, South Kerman Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREEO, Jiroft, Iran.
2. Soil and Water Research Department, South Kerman Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREEO, Jiroft, Iran.

Received: April 2019, Revised: June 2019, Accepted: May 2019

Abstract: Environmental pollution by heavy metals and their fate in the environment have created major concerns. Recently, researchers have introduced a new method called diffusive gradients in thin films (DGT). The advantages of this method are in situ measurement of ions, especially in aqueous media. In this technique, patented materials were commonly used in making gels. The purpose of this study was replacing the two types of gels with different acrylamide-allyl-agarose compounds instead of the patented materials and investigate the effect of these materials on the diffusion coefficient of heavy metals in the diffusion layer of gels to be used in calculations related to the measurement of these elements. Also, the efficiency of DGT has been investigated in the solution of heavy metals. The results showed that with increasing pH, the ratio of swelling increased, although in the pH range between 4 and 9, no significant changes have observed in the ratio of swelling. The diffusion coefficients in inorganic solutions have been independent of ionic strength, although, with increasing ionic strength, diffusion coefficient in different repetitions had less error bar. The diffusion coefficients in different cations in two types of gel were 60-85% of their diffusion coefficients in water. By increasing the cross-linker factor, the diffusion coefficient have decreased due to the smaller pores in the gel. The amount of heavy metals measured by the DGT method had a linear correlation with the amount of cations in the solution ($r^2 = 0.93-0.99$).

Keywords: Acrylamide, Agarose, DGT, Heavy Metals