



روش نوین برای پیش تغلیظ وجداسازی مقادیر ناچیز مس (II) در نمونه های آبی و بیولوژیکی با نانو گرافن اکساید عامل دار شده

نیلوفر تاجدینی^۱، علی مقیمی*^۲، میلاد آب نیکی^۳

^۱ دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین - پیشوا

^۲ دانشکده علوم پایه، دانشکده شیمی دارویی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران پزشکی

^۳ گروه پژوهشی رزین و افزودنی ها، پژوهشگاه رنگ

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۵/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۰۸/۲۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۱/۰۹/۰۲

چکیده

با توجه به چالش های روز در بحث محیط زیست، طراحی و توسعه روشهای کارآمد به منظور حذف آلودگی های آبی بسیار مهم می باشد. روش نوین ارائه شده در این مطالعه به منظور پیش تغلیظ یون مس (II)، با توجه به اهمیت آن در صنایع مختلف و کم بودن غلظت این یون در اکثر محیط های آبی مورد بررسی قرار گرفته است. روش ارایه شده برای پیش تغلیظ یون مس (II) در نمونه های آبی و بیولوژیکی بکار رفته است. در این تحقیق، روشی کارآمد و مطمئن برای پیش تغلیظ مقادیر ناچیز یون مس (II) استفاده شد. اندازه گیری غلظت یون ها در محلول به روش طیف سنجی جذب اتمی شعله ای انجام گرفته شد. پارامترهای مؤثر برای پیش تغلیظ که عبارتند از: اثر pH ، مقدار و نوع حلال شوینده، زمان و اثر سایر یونها بهینه شده اند. فاکتور تغلیظ ۶۰، مقدار حد تشخیص روش $(LOD) 0.15 \mu g.L^{-1}$ و انحراف استاندارد نسبی ۲/۵۹٪ بدست آمده است.

واژه های کلیدی: نانوگرافن اکساید عامل دار شده، آمونیم پیرولیدون دی تیو کاربامات، اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای، یون (II) Cu.

۱. مقدمه

روش استخراج در فاز جامد (SPE) تکنیک مناسبی برای زدودن تداخل کنندگان بالقوه و همچنین پیش تغلیظ ماده مورد تجزیه (آنالیت) می باشد. این روش باعث افزایش دقت، صحت و همچنین کاهش محدودیت ها در آزمایش ها می شود. از سایر مزایای

*عهده دار مکاتبات: علی مقیمی

نشانی: دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم پزشکی

تلفن: ۰۹۱۲۲۱۳۰۱۲۴ پست الکترونیک: alimoghimi@iauvaramin.ac.ir

روش *SPE* می‌توان به دست آوردن آنالیت خالص‌تر، هدررفت کمتر، فاکتور غلظتی بالاتر، آنالیز سریع‌تر و جاذب کم هزینه‌تر را نام برد [۱-۳]. مواد کربنی و پایه‌ای مورد استفاده در روش *SPE* شامل کربن فعال (که در دهه‌ی ۷۰ بسیار رایج بوده) تا جاذب‌های کربنی و گرافیتی مدرن متغیر هستند. نانوگرافن اکساید به خانواده کربن‌هایی دارای ساختار فولرن که رده‌ای از کربن‌هایی که به شکل کرولی هستند، تعلق دارند و برای اولین بار در سال ۱۹۹۲ توسط ایجیما سنتز شدند. شکل این ترکیبات را می‌توان به صورت صفحات ۶ ضلعی گرافیتی که در لوله‌های سیلندری شکل قرار گرفته شده‌اند، مشاهده کرد [۴-۶].

امروزه تحقیقات بسیار گسترده بر روی توسعه جاذب‌ها اعم از نانو ذرات معدنی، آلی، پلیمرها و بیوپلیمرها به منظور کاربرد در بسیاری از زمینه‌ها شامل جذب آلاینده‌های آلی و فلزات سنگین، دارورسانی، کاتالیزورها، سنسورها و بیوسنسورها و غیره انجام شده است [۷-۱۳]. فیلز سنکال و همکارانش بر روی سنتز جاذب پلیمری جدید و استفاده از آن در پیش‌تغلیظ مس و کادمیوم در نمونه‌های آبی کار کردند. در این کار، رزین تیواوره سولفون آمید، سنتز و شناسایی شده و به عنوان یک ماده جذبی جدید برای اندازه‌گیری‌های کادمیوم و مس در نمونه آب مورد استفاده قرار گرفت. بهینه‌سازی شرایط تجربی مانند: pH ، مقدار رزین، زمان تماس، حجم نمونه اولیه و حجم شوینده نهایی انجام شده است. طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیزی از فلز استفاده شد. در نتیجه بازیابی‌های مناسبی بدست آمد و روش پیشنهادی برای کادمیوم و مس غنی‌سازی شد. مقیمی و همکاران، برای جداسازی و تغلیظ یون‌های مس و نیکل از نمونه‌های تنباکو و سپس اندازه‌گیری آن با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای بکار بردند. شویس ماده جاذب با استفاده از محلول ۰/۵ مولار اسید کلریدریک انجام گرفت. محدوده خطی برای مس ۲۰-۲ میکروگرم برلیتر بدست آمد. این روش دارای حدتشخیص ۰/۳ میکروگرم برلیتر می‌باشد. مقیمی و همکاران، جهت جداسازی و پیش‌تغلیظ یون مس و نیکل از نمونه‌های مختلف آب از جاذبی متشکل از نانولوله‌های TiO_2 استفاده کردند. اندازه‌گیری مس با استفاده از اسپکترومتری جذبی اتمی شعله‌ای انجام گرفت. اثر موثر پارامترهای موثر بر فرآیند پیش‌تغلیظ مورد بررسی واقع گردید. محدوده خطی این روش برای اندازه‌گیری مس ۱۰۰-۰/۴ میکروگرم برلیتر بوده است. این روش دارای حدتشخیص ۰/۲۵ میکروگرم برلیتر و RSD برابر با ۲٪ برای شش بار تکرار، اندازه‌گیری شده است. همچنین روش‌هایی از این قبیل را می‌توان نام برد [۱۴-۲۹].

در این تحقیق، روش ارائه شده با موفقیت برای استخراج مس در نمونه آبی مختلف (رودخانه، آب صنعتی، آب شهری) و نمونه بیولوژیکی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. پارامترهای موثر برای این برهمکنش و پارامترهای موثر بر اندازه‌گیری بررسی شد.

هدف از انجام این تحقیق، ارائه‌ی یک روش کارا، گزینش پذیر، ارزان و ساده برای ارزیابی و اندازه‌گیری مقادیر ناچیز مس (II) در نمونه‌های مختلف می‌باشد.

۲. مواد و روش‌ها

۱-۲. مواد مورد نیاز

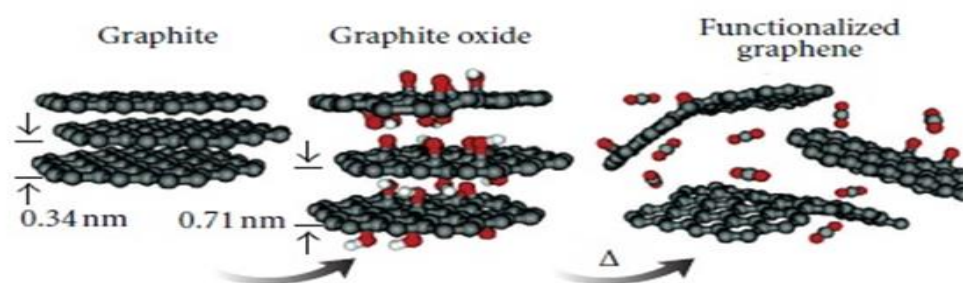
تمامی اسید های مورد استفاده شامل اسید نیتریک، اسید سولفوریک و اسید استیک از شرکت مرک بوده و دارای درجه خلوص تجزیه ای می باشند. همچنین نانو لوله کربنی چنددیواره، پتاسیم کلرات و تری اتیلن تترا آمین نیز از شرکت Merck تهیه گردید.

۲-۲. دستگاهها

هیتراستیرر و همزن مغناطیسی مارک AREX، ترازوی دیجیتالی با دقت ۳ رقم اعشار مدل 360CY ساخت کشور لهستان، دستگاه سانتریفیوژ مارک Hettich و مدل A ۳۲ TOFIX، دستگاه pH متر مارک HANNA و مدل HI83141، دستگاه التراسونیک (Ultrasonic Cleaner) کمپانی ELMA آلمان، دستگاه آون خلاء مدل Memert ساخت کشور آلمان، شیکر مدل Fanazmagostar دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM، مدل 3200EM و ساخت شرکت KYKY، اسپکتروفتومتر FT-IR مدل Broker Tensor، دستگاه طیف سنجی جذب مرئی و فرابنفش مارک Shimadza و همچنین دستگاه طیف سنجی پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) مدل PW 1800 و ساخت کارخانه PHILIPS آلمان مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۳. عامل دار کردن گرافن اکساید

۰/۱ گرم از نانوگرافن اکساید توسط ترازو توزین و داخل بشر ۲۵۰ mL ریخته شده سپس ۰/۱g از لیگاند آمونیم پیرولیدون دی تیوکاربامات توسط ترازو توزین شده و داخل بشر ریخته شده و به مواد ۲۰۰ mL آب دیونیزه اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۱۳۰۰۰ دور در دقیقه در هموژنایزر قرار داده سپس ۰/۲g از KOH توسط ترازو توزین و به مواد هموژن شده اضافه گردید و مواد به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج التراسونیک با توان ۱۴۰ وات قرار گرفت. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰°C رفلاکس شد و توسط آب و اتانول شسته و خشک شد (شکل ۱). با توجه به طیف IR مشخص شده است که گروه های آمین روی نانو جاذب جایگزین شده اند [۶].



شکل ۱. عامل دار شدن گرافن اکساید

۲-۴. آزمایش اولیه استخراج و بازیابی Cu^{2+} برای تعیین لیگاند مناسب

روش استخراج و بازیابی یون مس به وسیله نانوگرافن اکساید به شرح زیر می باشد: ۵۰ mL از محلول ۲ppm که در pH برابر ۷ تنظیم شده را تهیه کرده و مقدار ۰/۱۰M نانوگرافن اکساید عامل دار شده آمونیم پیرولیدون دی تیوکاربامات و ۱ mL (۱۰۰ppm)

لیگاند به آن اضافه گردید. مخلوط اصلی را به مدت ۱۵ دقیقه و با سرعت ۱۵۰ و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد درون شیکرمی گذاریم و سپس مخلوط را سانتریفیوژ کرده و غلظت آن را به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین شد. یکبار هم این آزمایش بدون اضافه کردن لیگاند انجام شد.

۲-۵. پارامترهای مؤثر بر استخراج و بازیابی Cu^{2+}

برای یافتن شرایط بهینه و 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 پارامتر متغیر و سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته شد.

۲-۵-۱. اثر pH بر استخراج و بازیابی Cu^{2+}

برای بررسی اثر pH بر روی جذب یون Cu^{2+} ابتدا تعدادی محلول ppm ۲/۰ به حجم ۵۰ mL نسبت به Cu^{2+} تهیه گردید که اثر محلول آبی روی بازیابی یون Cu^{2+} در محدوده pH ۲/۵ تا ۹ مورد بررسی قرار گرفت. برای تنظیم pH از محلول اسید نیتریک ۱ M و آمونیاک ۱/۰ M استفاده گردید. روشی که برای تنظیم pH محلول بکار رفت بدین صورت بود که محلولهای ۲ ppm را داخل بشر ریخته و الکتروود pH متر را در آن شناور نموده و با افزودن حجم های بسیار کم از اسید نیتریک ۱/۰ M و آمونیاک ۱/۰ M توسط پیپت، pH را در مقدار مورد نظر (۹ و ۸، ۷، ۶، ۵، ۴، ۳/۵، ۳، ۲/۵) تنظیم می‌نماییم. پس از تنظیم pH محلول، به هر یک از محلولها ۰/۱۰ g از نانوگرافن اکساید عامل دار شده آمونیم پیرولیدون دی تیوکاربامات اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه داخل شیکر گذاشته و سپس مخلوط فوق را سانتریفیوژ نموده و محلول بالای لوله آزمایش را کنار گذاشته و غلظت Cu^{2+} در آن را به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین شد.

۲-۵-۲. اثر مقدار نانوگرافن اکساید جهت بازیابی Cu^{2+}

ابتدا پنج محلول ppm ۲/۰ به حجم ۵۰ mL نسبت به Cu^{2+} درست کرده و داخل پنج ارلن ریخته و محلولها را در pH=۷، (بهینه) تنظیم کرده و مقدار متفاوت از نانوگرافن اکساید (۰/۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۳، ۰/۰۵، ۰/۱) بر حسب گرم اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه داخل شیکر قرار داده و سپس مخلوطهای فوق را سانتریفیوژ نموده و محلول بالای لوله آزمایش به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین گردید.

۲-۵-۳. اثر نوع شوینده‌های مختلف جهت بازیابی Cu^{2+}

پنج محلول ppm ۲/۰ به حجم ۵۰ mL نسبت به Cu^{2+} تهیه کرده و داخل پنج ارلن ریخته و محلولها را در pH=۷، (بهینه) تنظیم کرده و مقدار ۰/۰۵ گرم از نانوگرافن اکساید اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه داخل شیکر قرار داده و سپس مخلوطهای فوق را سانتریفیوژ نموده و رسوب بدست آمده را داخل ارلن‌ها ریخته و به آن‌ها ۷ mL از شوینده‌های زیر را اضافه کرده (۱ M HNO_3 ،

شد، سپس مخلوط به دست آمده را سانتیفریوژ نموده و غلظت Cu^{2+} محلول بالای لوله آزمایش به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین گردید.

۲-۶. گستره خطی و نمودار کالیبراسیون

برای تعیین گستره خطی ابتدا به داخل هفت عدد ارلن مایر مقدار ۲۵۰ میلی لیتر از محلول‌های (۲۰۰۰، ۱۰۰۰، ۶۰۰، ۲۰۰، ۵۰، ۱۰، ۵) نسبت به Cu^{2+} در $\text{pH}=5$ ، تنظیم شده ریخته و به هر کدام ۰/۰۵ از نانوگرافن اکساید عامل دار شده آمونیم پیرولیدون دی تیو کاربامات اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه داخل شیکر همزده شد و سپس مخلوط را سانتیفریوژ نموده و در نهایت با اسیدنیتریک ۰/۱ M شسته و به مدت ۱۰ دقیقه مجدداً داخل شیکر قرار داده شد در آخر مخلوط را سانتیفریوژ نموده و جذب یون Cu^{2+} در محلول بالای لوله سانتیفریوژ به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین گردید.

۲-۷. تعیین دقت و تکرار پذیری روش (%RSD)

برای تعیین دقت ابتدا داخل ۵ بشر ۵۰ mL از محلول ۲/۰ ppm نسبت به Cu^{2+} که در $\text{pH}=5$ ، تنظیم شده ریخته و به هر کدام ۰/۰۵ گرم از نانوگرافن اکساید اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه داخل شیکر همزده شد و مخلوط را سانتیفریوژ نموده و در نهایت با اسیدنیتریک ۰/۱ M شسته و به مدت ۱۰ دقیقه مجدداً داخل شیکر قرار داده شد در آخر پس از سانتیفریوژ نمودن مخلوط، غلظت یون مس در محلول زیرصافی به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین گردید.

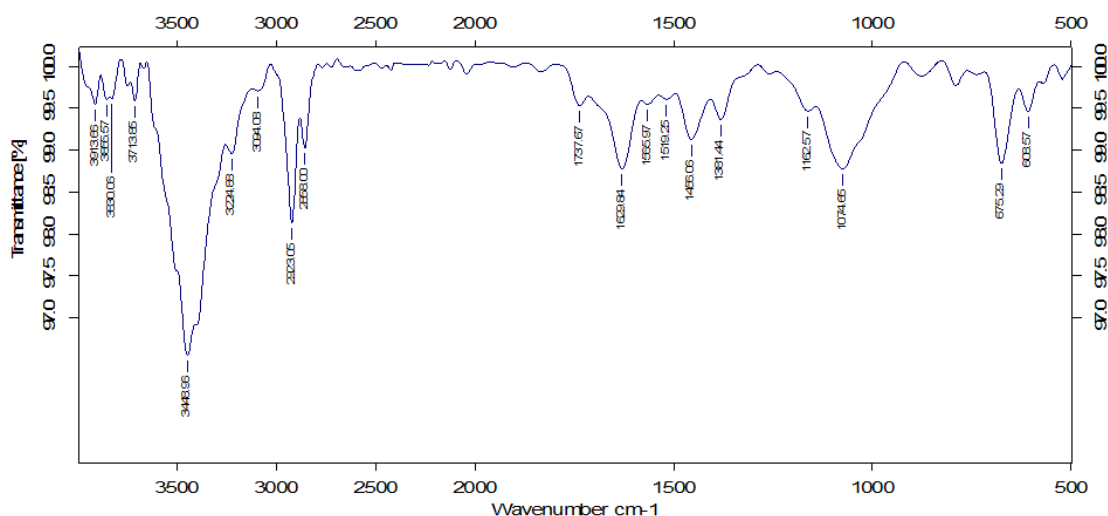
۲-۸. کاربرد روی نمونه های حقیقی

پس از اینکه روش استخراج با نانوگرافن اکساید 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 ۱۱/۲ درجه سانتیگراد و pH برابر با ۹/۰۱، آب پساب صنعتی در کارخانه چرم شهر با دمای ۱۲/۳ درجه سانتیگراد و pH برابر با ۷/۹۶ و یک نمونه بیولوژیکی که نمونه ادرار بوده است مورد آزمایش قرار گرفت. برای نمونه آب‌ها ابتدا ۲ بطری مناسب برای نمونه برداری برای هر کدام از نمونه‌ها آماده شد. درون بطری‌ها با آب معمولی و آب مقطر شسته شدند، پس از خشک شدن کامل بطری‌ها روی آن‌ها برچسب مناسب چسبانده شد. برای برداشتن نمونه‌های آب از بشرهای خشک و تمیز که قبلاً شسته شده بودند استفاده شد. برای شروع آنالیز نمونه‌ها، باید ذرات کلئیدی و معلق آن‌ها گرفته شود، بدین منظور نمونه‌ها را از صافی μm ۰/۴۵ عبور داده سپس ۱۰۰ mL از نمونه‌ها را داخل بشر می‌ریزیم pH آن‌ها برابر با ۵ تنظیم گردید و به هر نمونه نانوگرافن اکساید عامل دار شده آمونیم پیرولیدون دی تیو کاربامات اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه همزده و مخلوط را سانتیفریوژ نموده و در نهایت با اسیدنیتریک ۰/۱ M شسته و به مدت ۱۰ دقیقه مجدداً داخل شیکر قرار داده شد در آخر پس از سانتیفریوژ نمودن مخلوط، جذب یون مس در محلول

زیرصافی به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین گردید. در مرحله اول خود نمونه بدون هیچگونه یون مسی به دستگاه تزریق شد که در نمونه‌های آبی دستگاه جذبی را نشان نمی‌دهد. در واقع برای تعیین مقدار مشخصی از مس 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 Cu^{2+} به نمونه‌ها اضافه گردید و در آخر جذب یون مس در محلول زیرصافی به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین گردید.

۳. نتایج و بحث

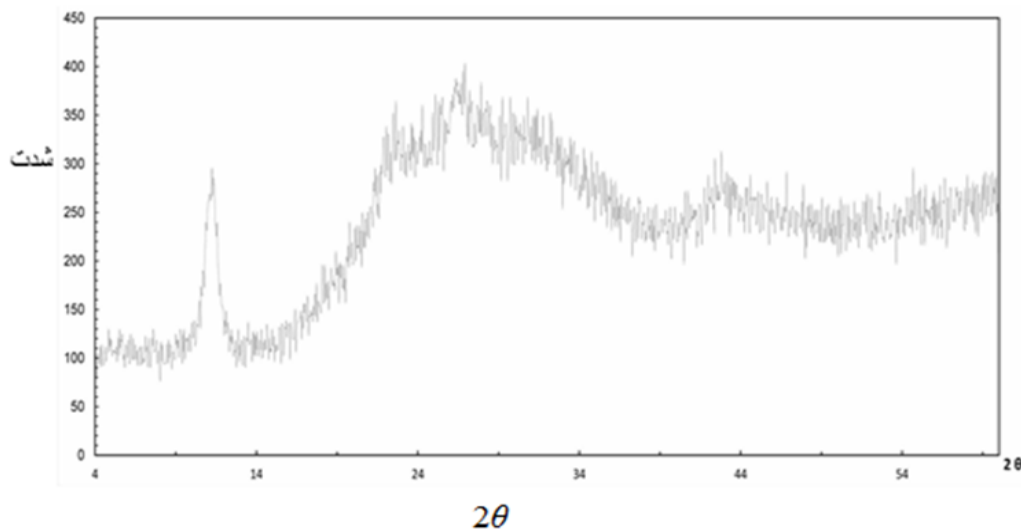
شکل (۲) طیف FT-IR نمونه گرافن اکساید عامل دار شده را نشان می‌دهد. در طیف FT-IR این نمونه نوار شاخص 3448cm^{-1} ، مربوط به گروه OH گرافن اکساید است و پیک‌های 2858cm^{-1} و 2923cm^{-1} مربوط به گروه‌های متقارن و نامتقارن CH_2 است که در گرافن اکساید عامل دار شده پیوند زده شده است و پیک 1162cm^{-1} مربوط به اضافه شدن گروه آمینی به گرافن اکساید است. همچنین شدت C-O در 1074cm^{-1} کاهش یافته است نسبت به طیف FT-IR گرافن اکساید، ترکیب آمونیم پیرولیدون دی تیوکاربامات روی گرافن اکساید سنتز شده باند شده است پیوند C=N حلقه در ناحیه ۱۶۲۹ قرار گرفته است و پیوند N-H به خوبی در ناحیه ۳۴۴۴ قرار گرفته است و پیوند C=C در ناحیه ۱۵۵۵/۹۷ قرار گرفته است و با توجه به نتایج به دست آمده مشخص است که این ترکیب به خوبی با گرافن اکساید باند شده است.



شکل ۲. طیف FT-IR گرافن اکساید عامل دار شده

۳-۱. پراش اشعه ایکس XRD گرافن اکساید عامل دار شده

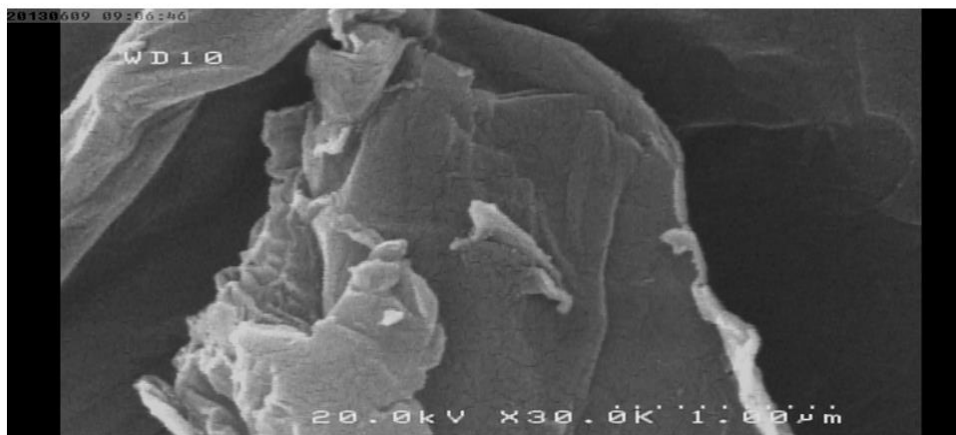
طیف XRD این ترکیب در شکل ۳ نشان داده شده است. در طیف XRD پیک مشاهده شده، با پیک‌های مربوط به فاز ترکیب گرافن اکساید به طور کامل همخوانی دارد و با توجه به عامل دار شدن گرافن اکساید باید انتظار پیک کوتاه را داشته باشیم که این مساله به خوبی در این طیف وجود دارد و این به دلیل قرار گرفتن گروه‌های آمینی روی گرافن اکساید است.



شکل ۳. الگوی پراش اشعه ایکس گرافن اکساید عامل دار شده

۳-۲. تصویر SEM نانوغرافن اکساید عامل دار شده آمونیم پیرولیدون دی تیو کاربامات

نتایج حاصل از تصویر SEM نمونه نشان می‌دهد گرافن اکساید بر روی سطح، ساختار لایه یکنواخت و ورقه ورقه‌ای دارد و گروه عاملی روی گرافن اکساید در بزرگنمایی ۱۰۰۰، ۲۰۰۰ و ۴۰۰۰ برابر نشان داده شده است. همچنین دارای شکل کروی با میانگین اندازه ذرات در حدود ۲۹ تا ۵۱ نانومتر مشاهده شد. تصویر SEM این ترکیب در شکل (۴) آورده شده است.



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی جاذب گرافن اکساید

۳-۳. بررسی پارامترهای موثر بر استخراج و بازیابی یون Cu^{2+}

۳-۳-۱. بررسی استخراج و بازیابی Cu^{2+} برای تعیین لیگاند مناسب آمونیم پیرولیدون دی تیو کاربامات

نتایج این بررسی در جدول ۱ نمایش داده شده است، همانطور که نتایج جدول نشان می‌دهد درصد بازیابی محلول بدون لیگاند بیشتر از محلول با لیگاند آمونیم پیرولیدون دی تیو کاربامات است.

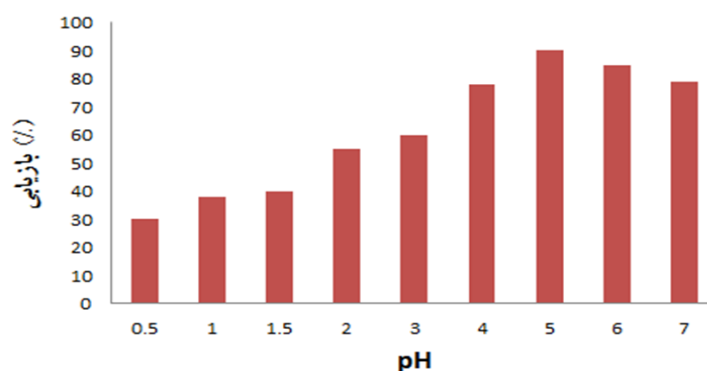
جدول ۱. نتایج درصد بازیابی یون مس (II) برای تعیین لیگاند مناسب آمونیم پیرولیدون دی تیوکاربامات

نمونه	درصد بازیابی مس (II)
محلول (۱) با لیگاند	۸۸/۳۰ (۲/۴)
محلول (۲) بدون لیگاند	۸۷/۲ (۲/۳)

اندازه گیری پس از سه بار تکرار (RSD% اعداد داخل پرانتز)

۳-۳-۲. بررسی اثر pH بر استخراج و بازیابی یون Cu^{2+}

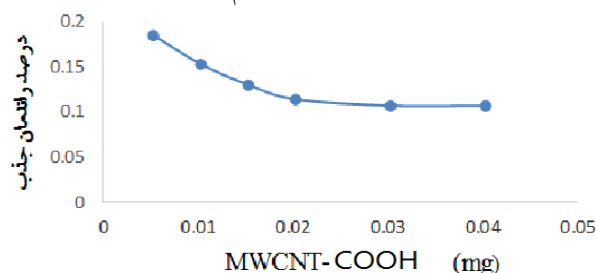
نتایج این بررسی در نمودار ۵ نمایش داده شد، همانطور که نتایج جدول نشان می دهد در $pH=5$ درصد جذب و استخراج در مقادیر $pH > 5$ می تواند توسط نانوگرافن اکساید عامل دار شده آمونیم پیرولیدون دی تیوکاربامات کاهش یابد و در $pH < 5$ بازیابی یون ها به طور کامل نمی تواند انجام گیرد.



شکل ۵. منحنی تغییرات درصد بازیابی یون مس نسبت به pH

۳-۳-۳. بررسی اثر مقدار نانوگرافن اکساید عامل دار شده جهت بازیابی Cu^{2+}

نتایج این بررسی نشان نشان داده است که در مقدار ۰/۰۵ گرم از نانوگرافن اکساید عامل دار شده درصد جذب و بازیابی یون مس به حداکثر رسیده است.



شکل ۶. جذب Cu^{2+} بر روی میلی گرم نانوگرافن اکساید عامل دار شده

۳-۳-۴. بررسی اثرنوع شوینده‌های مختلف جهت بازیابی یون Cu^{2+}

با توجه به نتایج (جدول ۲) نمی‌توان از هیدروکسید سدیم به عنوان شوینده مناسب استفاده کرد و این باز قدرت شویندگی کامل ندارند، بنابراین از اسیدهای معدنی باغلط‌های مشخص که عبارتند از H_2SO_4 و HNO_3 استفاده شد. نتایج (جدول ۲) بیانگر این است که همه اسیدها قدرت شویش خوبی برای یون مس 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 یون‌ها می‌شود ولی نتایجی که در مورد HNO_3 حاصل شد نسبت به اسید H_2SO_4 بهتر بود بطوری که محلول $0.1M$ آن ۹۲/۵۴ درصد از یون مس را از روی جاذب شستشو داد. به همین دلیل، برای ادامه مطالعات اسید نیتریک $0.1M$ به عنوان محلول شوینده مورد استفاده قرار گرفته شد.

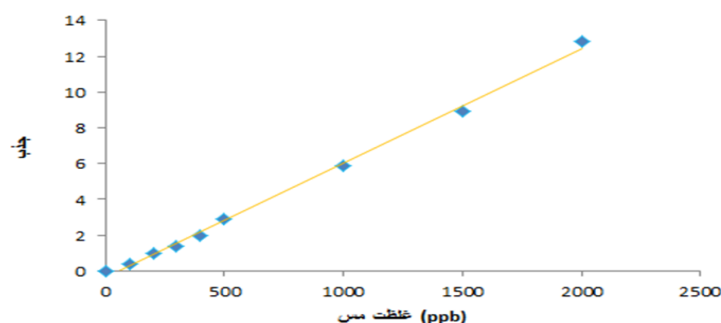
جدول ۲. انتخاب شوینده مناسب جهت بازیابی یون Cu^{2+}

درصد واجذب	حلال
الف) ۹۵/۳۵ (۲/۴)	HNO_3 ۰/۱M
۷۵/۲۵ (۲/۵)	HNO_3 ۰/۰۱M
۷۹/۳۲ (۲/۴)	HNO_3 ۱M
۶۹/۱۹ (۲/۳)	H_2SO_4 ۰/۱M
۷۳/۵۰ (۲/۱)	NaOH ۰/۱M

الف) $RSD\%$ اندازه‌گیری پس از سه بار تکرار

۳-۴. گستره خطی و نمودار کالیبراسیون روش

برای تعیین گستره خطی در تجزیه لازم است یک نمودار کالیبراسیون رسم شود این نمودار در تمامی غلظت‌ها خطی نیست و عوامل متعددی سبب می‌شوند که نمودار کالیبراسیون در محدوده خطی باشد و از قانون بیر پیروی کند. با توجه به (شکل ۷) منحنی کالیبراسیون روش به صورت زیر است و معادله خط برابر $Y = 0.00131X - 0.065$ و $R^2 = 0.9989$ می‌باشد.



شکل ۷. منحنی کالیبراسیون روش پیشنهادی

۳-۵. بررسی نتایج بدست آمده بر روی نمونه های حقیقی

پس از اینکه شرایط بهینه روش بدست آمد، به منظور بررسی قابل اجرا بودن روش روی نمونه های حقیقی، مقدار مس در چند نمونه مختلف از نمونه های آبی در حجم حد (۵۰۰ میلی لیتر) مورد اندازه گیری قرار گرفت، در مرحله اول خود نمونه بدون افزایش مقدار مشخصی از یون مس (II) عمل 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 مس (II) مطابق روش ارائه شده پیش تغلیظ و جداسازی انجام شد. در واقع برای تعیین مقدار مشخصی از مس موجود در نمونه های آب از روش افزایش استاندارد استفاده شد. نتایج این آنالیز در (جدول ۳) نشان داده شده است. همچنان که دیده می شود در نمونه های آبی، در آب رودخانه جاجرود نسبت به نمونه های آبی مورد آزمایش مقدار بیشتری مس وجود دارد ولی در نمونه آب آشامیدنی شهری مقدار کمتری مس موجود است، می توان به کارایی و قدرت پیش تغلیظ و اندازه گیری مس پی برد. در نمونه ای ادرار میزان قابل توجهی مس یافت شد که با دستگاه جذب اتمی شعله ای بررسی شده است و این دستگاه می تواند برای اندازه گیری مس در نمونه های آبی به کار رود.

جدول ۳. نتایج اندازه گیری مس در نمونه های حقیقی

نمونه ها	میکروگرم یون مس (II) اضافه شده	جذب اتمی (شعله)	جذب اتمی (کوره)
آب شهری	۰	N.D الف	N.D
	۱۰/۰۰	۱۰/۷۹(۲/۲) ب	۱۱/۰۸(۲/۵)
آب رودخانه جاجرود	۰	۵/۹۲(۲/۲)	۶/۰۹(۲/۲)
	۱۰/۰۰	۱۶/۵(۱/۹)	۱۵/۸۹(۲/۲)
پساب کارخانه چرم شهر	۰	۱۲/۰۹(۱/۸)	۱۲/۱۷(۲/۵)
	۱۰/۰۰	۲۲/۱۲(۲/۸)	۲۲/۱۷(۲/۵)
پساب دانشگاه شهری	۰	۹/۱۰(۲/۹)	۹/۱۰(۲/۶)
	۱۰/۰۰	۱۹/۲۵(۲/۳)	۱۹/۸۰(۲/۲)
نمونه بیولوژیکی (ادرار)	۰	N.D	N.D
	۱۰/۰۰	۱۰/۲۹(۲/۵)	۱۰/۲۰(۳/۰)

الف) Not Detect (قابل تشخیص نیست).

ب) RSD مربوط به سه بار تکرار آزمایش است.

۳-۶. مقایسه‌ای بین روش ارائه شده و روش‌های دیگر

مقایسه روش پیشنهادی با روش‌های زیر نشان می‌دهد 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 می‌باشد. روش پیشنهاد شده یکی از بهترین سیستم‌ها برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم یون‌های فلزی از جمله مس در نمونه‌های آبی می‌باشد. نکته دیگر در به کارگیری جاذب نانوگرافن اکساید عامل دار شده آمونیم پیرولیدون دی‌تیوکاربامات این است که می‌توان به جای استفاده از لیگاند پیشنهادی، لیگاندهای دیگر را روی نانوگرافن اکساید عامل دار شده قرار داد که بتواند یون‌های دیگر را جذب و مقادیر ناچیز فلز سنگین را تعیین کرد. می‌توان 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 پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری کاتیون‌ها نمود. با استفاده از کوره گرافیتی و دستگاه ICP-AES و ICP-Mass و دستگاه‌های دیگر می‌توان مقادیر کم مس را با استفاده از این جاذب اندازه‌گیری کرد و حد تشخیص کمتری بدست آورد (جدول ۴) [۳۰-۳۳].

جدول ۴. مقایسه‌ای بین روش ارائه شده و روش‌های دیگر

روش	محدوده خطی بودن بر حسب ppm	فاکتور تغلیظ	انحراف استاندارد نسبی	حد تشخیص $\mu\text{g.L}^{-1}$	مرجع
On-line SPE-GFAAS	۲۰-۲۰۰	۵۹/۴	۱/۳	۱/۳	۳۲
Cu- precipitation GFAAS	۱۰۰-۴۰۰	۱۰۰	۳/۲	۲/۹	۳۱
On-line Solvent extraction- GFAAS	۶-۳۰۰	۲۴/۶	۳/۲	۲/۸	۳۰
CPE- GFAAS	۰-۲۰/۰	۵۰	۲/۱	۵/۹	۳۳
FAAS	۰/۰۰۴۱-۰/۰۷۵	۵۰	۲/۵۹	۰/۱۵	روش پیشنهادی

۴. نتیجه‌گیری

روش ارائه شده نسبت به روش‌هایی که قبلاً برای جداسازی و اندازه‌گیری مس (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 نمونه‌های شامل آب و بیولوژیکی طبیعی بکار می‌رود. در ضمن استفاده از حلال آلی، سمی و گران قیمت را به حداقل می‌رساند. همچنین طراحی و توسعه این روش برای پیش‌تغلیظ یون مس (II) با توجه به اهمیت آن در صنایع مختلف و کم بودن غلظت این یون در اکثر نمونه‌ها یک نیاز اساسی است. لذا هدف این پژوهش ارائه یک روش کارا، گزینش پذیر، ارزان و ساده برای ارزیابی مقدار مس (II) در نمونه‌های مختلف می‌باشد. (در این

پژوهش مقدار حجم حد، حد تشخیص و RSD به دست آمده است). این پژوهش نشان داد که اندازه گیری یون مس (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 مس (II) در نمونه های آبی و بیولوژیکی بکار رود.

۵. مراجع

- [1] Pourshamsi T, Amri F, Abniki M., (2020). A comprehensive review on application of the syringe in liquid- and solid-phase microextraction methods. *Journal of the Iranian Chemical Society.*, 1-20.
۲. مقیمی ع، آبنیکی م، قمی م. (۲۰۲۰) حذف و تعیین سرب (II) با استفاده از دیسک های نانو مغناطیسی اصلاح شده اکتادسیل سیلیکا با دی اکتیل فتالات با روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی. *شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی* ۱۰ ۴۸-۲
۳. مقیمی ع، آبنیکی م، یاری م. (۲۰۲۰) حذف موثریون های جیوه (II) از نمونه های آبی زیست محیطی با استفاده از نانوتیوب های کربنی کربو کسیده بوسیله روش استخراج فاز-جامد پخشی. *فصلنامه زمین شناسی محیط زیست* ۱۴ ۱۵-۲۲
۴. مقیمی علی، آبنیکی میلاد. (۲۰۱۹) استخراج فاز جامد پخشی برای پیش تغلیظ پساب رنگی در نمونه های آبی با استفاده از نانولوله های کربنی - مغناطیسی اصلاح شده با کیتوسان، *شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی*، ۱۹ ۶۱-۶۸.
۵. مقیمی علی، (۲۰۱۹) استخراج فاز جامد برای اندازه گیری مقادیر ناچیز کادمیوم (II) در پسابهای صنعتی توسط عامل دار شدن نانوگرافن اکساید ۲- آمینو پیریدین با طیف سنجی جذب اتمی شعله ای. *شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی*، ۲۴ ۵۲-۷۱.
- [6] Abniki M, Moghimi A., (2021). Synthesis of chitosan functionalized magnetic carbon nanotubes for dispersive solid-phase extraction of bromocresol green. *Micro & Nano Letters* 16., 455-62
- [7] Abniki M, Azizi Z, Panahi HA., (2021). Design of 3-aminophenol-grafted polymer-modified zinc sulphide nanoparticles as drug delivery system. *IET nanobiotechnology* 15., 664-73
- [8] Moghimi A, Abniki M., (2021). Preconcentration and Separation of Ultra-Trace Cu (II) with Disks of Octadecyl Silica Membrane Modified Nano-Fe₃O₄-Encapsulated-Dioctyl Phthalate and Linked-Diethylenetriamine. *Advanced Journal of Chemistry-Section A*.
- [9] Moghimi A, Qomi M, Yari M, Abniki M., (2019). Solid phase extraction of Hg (II) in water samples by nano-Fe. *Int J Bio-Inorg Hybr Nanomater* 8, 163-72
- [10] Moghimi A, Abniki M., (2021). The Dispersive Solid-Phase Extraction of Fluoxetine Drug from Biological Samples by the Amine-Functionalized Carbon Nanotubes with HPLC Method. *Chemical Methodologies* 5, 250-8.
- [11] Abniki M, Moghimi A, Azizinejad F., (2021). Synthesis of calcium-layered double hydroxide based nanohybrid for controlled release of an anti-inflammatory drug. *J Chin Chem Soc (Taipei, Taiwan)* 68 343-52
- [12] Abniki M, Moghimi A, Azizinejad F., (2020). Fabrication of bionanocomposite based on LDH using biopolymer of gum arabic and chitosan-coating for sustained drug-release. *J Serb Chem Soc* 85 1223-35
- [13] Parsayi Arvand, M., Moghimi, A., and Abniki, M., (2022). Extraction of Alprazolam in Biological Samples Using the Dispersive Solid-Phase Method with Nanographene Oxide Grafted with A-Pyridylamine', *IET Nanobiotechnology*,
- [14] Moghimi A, Abniki M., (2021) Dispersive Solid-Phase Extraction for Bromocresol Green Removal with β -Cyclodextrin Functionalized Magnetic Nanotubes. *Russian Journal of Physical Chemistry B* 15 S130-S9
- [15] Moghimi A, Abniki M., (2021). Removal and measurement of bromocresol purple dye in aqueous samples by β -cyclodextrin-modified magnetic carbon nanotube with dispersive solid-phase extraction technique. *Journal of Color Science and Technology*

- [16] Moghimi A, Abniki M, Khalaj M, Qomi M., (2021) CONSTRUCTION OF MODIFIED NANOTUBE CARBON CARBOXYL BY NEW METHOD AND APPLICATION IN DISPERSIVE SOLID PHASE EXTRACTION FOR PRECONCENTRATION OF Ni (2+). *Rev Roum Chim* 66 493-507.
۱۷. مقیمی، آبنیکی، میلاد، قمی. (۲۰۲۰) حذف و تعیین سرب (II) با استفاده از دیسک‌های نانو مغناطیسی اصلاح شده اکتادسیل سیلیکا با دی اکتیل فتالات با روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی. *شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی* ۱۰ ۴۸-۲
۱۸. مقیمی، شجاعی، آبنیکی، میلاد. (۲۰۲۱) استخراج فاز جامد پخشی برای پیش تغلیظ داروی آملودیپین در نمونه های آبی با استفاده از نانو مغناطیسی اصلاح شده با بتاسیکلودکسترین. *شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی*، ۱۱ ۵۵-۴۳
- [19] 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) 28-41.
- [20] Abniki, M. and Moghimi, A., (2022). 'Removal of Cd (Ii) Ions from Water Solutions Using Dispersive Solid-Phase Extraction Method with 2-Aminopyridine/Graphene Oxide Nano-Plates', *Current Analytical Chemistry*, 18
- [21] Moghimi, A., Poursharifi, M.J., (2011). Perconcentration of Trace Cr (III) using Octadecyl Silica Membrane Modified N, N-Disalicylideneethylenediamine, *Asian Journal of Chemistry*, 23 (9), 3870-3877.
- [22] Tajodini, N. and Moghimi, A., (2011). Spectrophotometric Study of W (VI)-G Lycinamide Complex Formation. *Asian Journal of Chemistry*, 23(9), 4186.
- [23] 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.
- [24] Karimnezhad, K., Moghimi, A., Adnan, R., and Abniki, M., (2022). 'An Alternative Method of Dispersive Solid-Phase Extracting Hg (Ii) from Environmental Aqueous Solutions Using Carboxylic Functionalized Carbon Nanotubes', *Micro & Nano Letters*,
- [25] Moghimi, A., (2008). Preconcentration Ultra Trace of Cd (II) in Water Samples Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction with Salen (N, N'-Bis (Salicylidene)-Ethylenediamine) and Determination Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 55(2), 369-376.
- [26] 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.
- [27] Makipour, P., Moghimi, A. and GHIASI, R., (2010). Preconcentration and spectrophotometric determination of copper (II) using octadecyl silica membrane disks modified by 1-nitroso-2-naphthol-3, 6-disulfonic acid. *Oriental Journal of Chemistry*, 26(3), 797.
- [28] Ghammamy, S., Khorsandtabar, S., Moghimi, A. and Sahebalzamani, H., (2009). Oxidation of Some Organic Diols with Trialkylammonium Fluorochromates (VI), $R_3NH [CrO_3F]$, (R= CH₃, C₂H₅, C₃H₇ and C₄H₉) at Room Temperature and Under Microwave Condition. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 53(2), 41-43.
- [29] Moghimi, A., Gazal, A., (2008). Solid-phase extraction derivative aromatic compounds in water samples and determination of using GC-FID, *Oriental Journal of Chemistry*, 24 (2), 397-403.
- [30] Moghimi, A., Poursharifi, M.J., (2012). Perconcentration of Ni (II) from Sample Water by Modified Nano Fiber, *Oriental Journal of Chemistry*, *Orient. J. Chem.*, 28(1), 353-361.
- [31] Moghimi, A., (2014). Separation and extraction of Co (II) using magnetic chitosan nanoparticles grafted with β -cyclodextrin and determination by FAAS, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 88(12), 2157-2164.
- [32] Moghimi, A., S.Y.Siahkalrodi, (2013). Extraction and Determination of Pb (II) by Organic Functionalisation of Graphenes Adsorbed on Surfactant Coated C18 in Environmental Sample, *Journal of Chemical Health Risks* 3(3), 1-12.

- [33] Moghimi, A., Abdouss, M., (2013). Extraction of Co (II) by Isocyanate Treated Graphite Oxides (iGOs) Adsorbed on Surfactant Coated C₁₈ Before Determination by FAAS, *Int. J. Bio-Inorg. Hybd. Nanomat*, 2 (1), 319-327.

A novel method preconcentration and separation of trace Cu (II) in water samples and biological sample using modified Nano Graphene Oxide

Nilofar Tajodini, Ali Moghimi^{1*}, Milad Abniki³

¹Department of Chemistry, Islamic Azad University, Varamin(Pishva) Branch, Varamin,Iran

²Department of Chemistry, Islamic Azad University, Tehran Medical Branch, Tehran, Iran

³Department of Resins and Additives, Institute for Color Science and Technology

Submitted: 03 August 2022, Revised: 14 November 2022, Accepted: 23 November 2022

Abstract

Considering today's environmental challenges, designing and developing effective methods to eliminate water pollution is very important. The novel method presented in this study for pre-concentration of copper (II) ion, considering its importance in various industries and the low concentration of this ion in most water environments, has been investigated. The presented method is used for the preconcentration of copper (II) ion in water samples and biological sample. In this research, an efficient and reliable method was used to preconcentrate small amounts of copper (II) ions. The concentration of ions in the solution was measured by flame atomic absorption spectrometry. Effective parameters for pre-concentration, which include: pH effect, amount and type of detergent solvent, time and effect of other ions have been optimized. The concentration factor is 60, the limit of detection (LOD) of the method is 0.15 μg , and the relative standard deviation is 2.59%.

Keywords: Ammonium pyrrolidone dithiocarbamate functionalized nanographene oxide , Flame atomic absorption spectrometry (FAAS), Cu (II) ion.

*Corresponding author : Ali Moghimi

Address: Department of Chemistry, Islamic Azad University, Tehran Medical Branch, Tehran, Iran

Tel: 09122130124

E-mail: alimoghimi@iauvaramin.ac.ir