



## پیش تغلیظ مقادیر ناچیز کبالت (II) در نمونه های آبی بوسیله نانولوله های کربنی عامل دار شده کربوکسیله و اندازه گیری آن با طیف سنجی اتمی شعله ای

نیلوفر تاجدینی<sup>۱</sup>، علی مقیمی\*<sup>۲</sup>، میلاد آبنیکی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین-پیشوا

<sup>۲</sup> دانشکده علوم پایه، دانشکده شیمی دارویی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران پزشکی

<sup>۳</sup> گروه پژوهشی رزین و افزودنی ها، پژوهشگاه رنگ

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۶/۱۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۹/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۱۰/۱۵

### چکیده

روش ارایه شده برای جداسازی و پیش تغلیظ یون کبالت (II) در نمونه های آبی بکار رفته است. در این تحقیق، روشی حساس و مطمئن برای استخراج، پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر ناچیز یون کبالت (II) استفاده شد. اندازه گیری غلظت یون ها در محلول به روش طیف سنجی جذب اتمی شعله ای انجام گرفته شد. پارامترهای مؤثر بر استخراج که عبارتند از: اثر pH، مقدار و نوع حلال شوینده، زمان استخراج و اثر سایر یونها بهینه شدند. فاکتور تغلیظ ۵۰، مقدار حد تشخیص روش (LOD)  $0.12 \mu\text{g.L}^{-1}$  و انحراف استاندارد نسبی ۲/۷۹٪ بدست آمده است.

واژه های کلیدی: نانولوله های کربنی عامل دار شده کربوکسیل، طیف سنجی جذب اتمی شعله ای، یون (II) Co.

### 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 روش SPE می توان به دست آوردن آنالیت خالص تر، هدررفت کمتر، فاکتور غلظتی بالاتر، آنالیز سریع تر و جاذب کم هزینه تر را

\*عهده دار مکاتبات: علی مقیمی

نشانی: گروه شیمی، واحد ورامین-پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران

پست الکترونیک: alimoghimi@iauvaramin.ac.ir

تلفن: ۰۲۱۷۷۴۱۳۸۰

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. نانولوله‌های کربنی 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 ایچیماسنتز 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، کاتالیستها، سنسورها و بیوسنسورها و غیره انجام شده است [۷-۱۳]. فیلتر سنکال و همکارانش بر روی سنتز جاذب پلیمری جدید استفاده از آن در پیش‌تخلیظ کبالت و کادمیوم در نمونه‌های آبی کار کردند. در این کار، رزین تیواوره سولفون آمید، سنتز و شناسایی شده و به عنوان یک ماده جذب جدید برای اندازه‌گیری‌های کادمیوم و کبالت 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 کبالت غنی‌سازی شد. مقیمی و همکاران، برای جداسازی و تخلیظ یون‌های کبالت و نیکل از نمونه‌های تنباکو و سپس اندازه‌گیری آن با طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای بکار بردند. شویش ماده جاذب با استفاده از محلول ۰/۵ مولار اسید کلریدریک انجام گرفت. محدوده خطی برای کبالت ۲۰-۲ میکروگرم بر لیتر بدست آمد. این روش دارای حدتشخیص ۰/۳ میکروگرم بر لیتر می‌باشد. مقیمی و همکاران، جهت جداسازی و پیش‌تخلیظ یون کبالت و نیکل از نمونه‌های مختلف آب از جاذبی متشکل از نانولوله‌های  $TiO_2$  استفاده کردند. اندازه-گیری کبالت با استفاده از طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای انجام گرفت. اثر موثر پارامترهای موثر بر فرآیند پیش‌تخلیظ مورد بررسی واقع گردید. محدوده خطی این روش برای اندازه‌گیری کبالت ۱۰۰-۰/۴ میکروگرم بر لیتر بوده است. این روش دارای حدتشخیص ۰/۲۵ میکروگرم بر لیتر 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 کبالت در نمونه آب‌های مختلف (دریا، دریاچه، آب صنعتی، آب شیر) و نمونه‌های صنعتی پساب‌های صنعتی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. پارامترهای موثر برای این برهمکنش و پارامترهای موثر بر اندازه‌گیری بررسی شد.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۲-۱. مواد شیمیایی

نانولوله کربنی چنددیواره (تهیه شده از شرکت Merck) و پتاسیم کلرات (تهیه شده از شرکت Merck)، تری اتیلن تترا آمین (تهیه شده از شرکت Merck)، مواد شیمیایی: تمامی اسیدهای مورد استفاده (اسید نیتریک، اسید سولفوریک، اسید استیک) از شرکت مرک و دارای درجه خلوص تجزیه ای AG بودند.

**۲-۲. دستگاه های مورد استفاده**

هیتراسیتر و همزن مغناطیسی مارک AREX، ترازوی دیجیتالی با دقت ۳ رقم اعشار مدل 360CY از شرکت CITIZEN ساخت کشور لهستان، دستگاه سانتریفیوژ مارک Hettich و مدل A ۳۲ TOFIX، دستگاه pH متر مارک HANNA و مدل 83141HI، 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 Shinadza مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه طیف سنجی پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) مدل PW 1800 و ساخت کارخانه PHILIPS.

**۳-۲. روش تهیه نانولوله های عامل دار شده کربوکسیل**

۵۲۳/۰ گرم از نانولوله های کربنی چند دیواره خام به محلول ۱ به ۳ (حجمی) اسید نیتریک و اسید سولفوریک اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در یک حمام اولتراسونیک با فرکانس ۴۰ کیلو هرتز قرار گرفته و سپس ۲۴ ساعت در حال همزدن رفلاکس شد. محصول به دست آمده با آب مقطر شسته شد تا زمانی که pH زیر صافی به حدود ۷ برسد. فاز جامد جدا شده و ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد و تحت خلاء خشک شد.

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

روش استخراج و بازیابی یون کبالت به وسیله نانولوله به شرح زیر می باشد: ۵۰ mL از محلول ۲ppm که در pH برابر ۷ تنظیم شده را تهیه کرده و مقدار ۰/۱۰M نانولوله و ۱۰۰ppm (۱ mL) 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.

**۵-۲. پارامتر های مؤثر بر استخراج و بازیابی  $Co^{2+}$** 

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 پارامتر متغیر و سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته شد.

**۶-۲. اثر pH بر روی استخراج و بازیابی  $Co^{2+}$** 

برای بررسی اثر pH بر روی جذب یون  $Co^{2+}$  ابتدا تعدادی محلول ۲/۰ ppm به حجم ۵۰ mL نسبت به  $Co^{2+}$  تهیه گردید که اثر محلول آبی روی بازیابی یون  $Co^{2+}$  در محدوده pH ۲/۵ تا ۹ مورد بررسی قرار گرفت. برای تنظیم pH از محلول اسید نیتریک ۱M و آمونیاک ۱/۰M استفاده گردید. روشی که برای تنظیم pH محلول بکار رفت بدین صورت بود که محلول های ۲ppm 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

بیست، pH را در مقدار مورد نظر (۹ و ۸، ۷، ۶، ۵، ۴، ۳، ۲/۵) تنظیم می‌نماییم. پس از تنظیم pH محلول، به هر یک از محلول‌ها ۰/۱۰g از نانولوله کربنی عامل‌دار شده با کربوکسیل 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  $Co^{2+}$  در آن را به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین شد.

#### ۲-۷. اثر مقدار نانولوله جهت بازیابی $Co^{2+}$

ابتدا پنج محلول ۲/۰ ppm به حجم ۵۰ mL نسبت به  $Co^{2+}$  درست کرده و داخل پنج ارلن ریخته و محلول‌ها را در pH=۷، (بهینه) تنظیم کرده و مقدار متفاوت از نانولوله (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 را به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین شد.

#### ۲-۸. اثر نوع شوینده‌های مختلف جهت بازیابی یون $Co^{2+}$

پنج محلول ۲/۰ ppm به حجم ۵۰ mL نسبت به  $Co^{2+}$  تهیه کرده و داخل پنج ارلن ریخته و محلول‌ها را در pH=۷، (بهینه) تنظیم کرده و مقدار ۰/۰۵ گرم از نانولوله کربنی عامل‌دار شده با کربوکسیل 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  $HNO_3$  (۱ M)،  $HNO_3$  (۰/۱ M)،  $HNO_3$  (۰/۰۱ M)،  $NaOH$  (۰/۱ M)،  $H_2SO_4$  (۰/۱ M) و سپس داخل دستگاه شیکر به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شد، سپس مخلوط به دست آمده را سانتریفیوژ نموده و غلظت  $Co^{2+}$  محلول بالای لوله آزمایش را به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین شد.

#### ۲-۹. گستره خطی و نمودار کالیبراسیون

برای تعیین گستره خطی ابتدا به داخل هفت عدد ارلن مایر مقدار ۲۵۰ میلی‌لیتر از محلول‌های (۲۰۰۰، ۱۰۰۰، ۶۰۰، ۲۰۰، ۵۰، ۱۰، ۵) نسبت به  $Co^{2+}$  در pH=۷، تنظیم شده ریخته و به هر کدام ۰/۰۵g از نانولوله کربنی عامل‌دار شده با کربوکسیل اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه داخل شیکر همزده شد و سپس مخلوط را سانتریفیوژ 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 سانتریفیوژ نموده و جذب یون  $Co^{2+}$  در محلول بالای لوله سانتریفیوژ را به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین گردید.

#### ۲-۱۰. تعیین دقت و تکرار پذیری روش (%RSD)

برای تعیین دقت ابتدا داخل ۵ بشر ۵۰ mL از محلول ۲/۰ ppm نسبت به  $Co^{2+}$  که در pH=۷، تنظیم شده ریخته و به هر کدام ۰/۰۵ گرم از نانولوله کربنی عامل‌دار 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 پس از سانتریفیوژ نمودن مخلوط، غلظت یون کبالت در محلول زیرصافی به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین گردید.

## ۲-۱۱. کاربرد روی نمونه های حقیقی

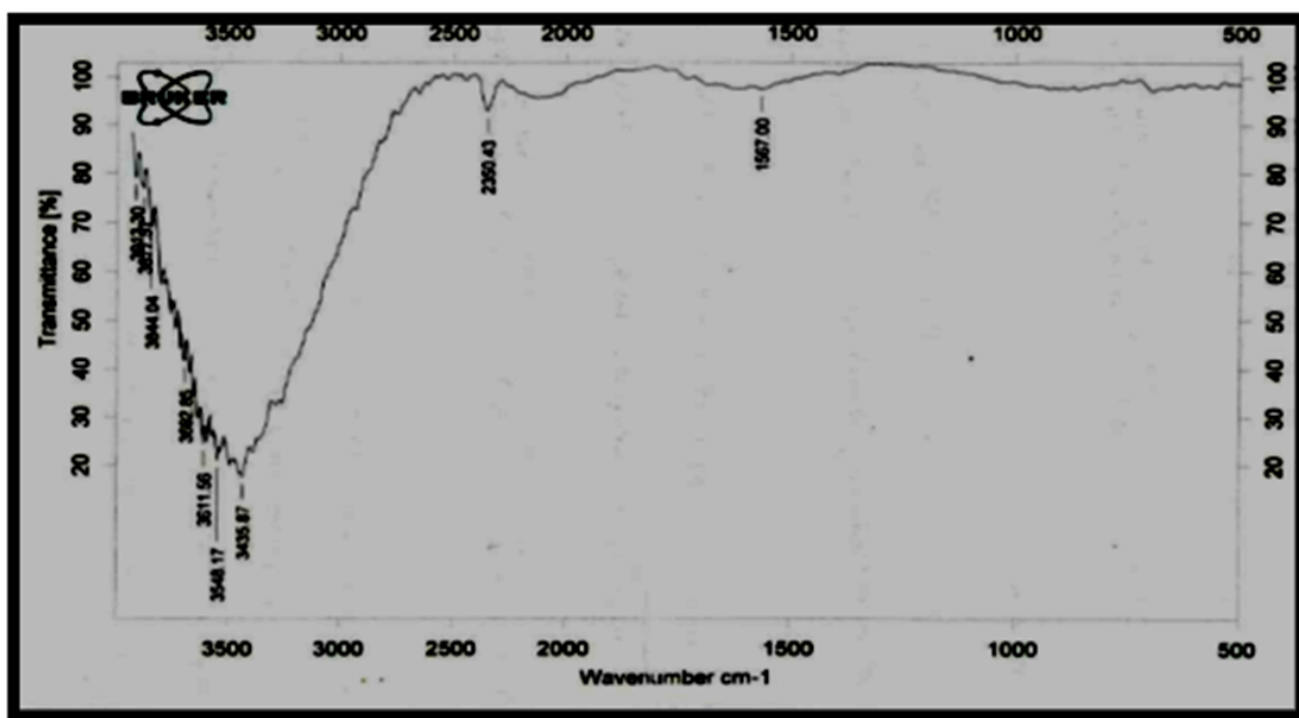
پس از اینکه روش استخراج با نانولوله کامل شد و شرایط بهینه برای آن یافت شد چندین نمونه حقیقی آب مورد آنالیز قرار گرفت. نمونه های حقیقی که مورد مطالعه قرار گرفتند عبارتند از: آب رودخانه جاجرود در استان تهران با دمای ۱۱/۲ درجه سانتیگراد و pH برابر با ۹/۰۱، آب پساب صنعتی در کارخانه رنگ اسلام شهر با دمای ۱۲/۳ درجه سانتیگراد و pH برابر با ۷/۹۶ و یک نمونه پساب صنعتی کارخانه سیمانبا دمای ۳/۵ درجه سانتیگراد و pH برابر با ۶/۲۷ مورد آزمایش 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 کلئیدی و معلق آن ها گرفته شود، بدین منظور نمونه ها را از صافی  $0.45 \mu\text{m}$  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 نانولوله اضافه گردید و به 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 کبالت در محلول زیرصافی به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین گردید. در مرحله اول خود نمونه بدون هیچگونه یون کبالتی به دستگاه تزریق شد که در نمونه های آبی دستگاه جذبی را نشان نمی دهد. در واقع برای تعیین مقدار مشخصی از کبالت موجود در نمونه های 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  $\text{Co}^{2+}$  به نمونه ها اضافه گردید و در آخر جذب یون کبالت در محلول زیرصافی به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین گردید.

## ۳. نتایج و بحث

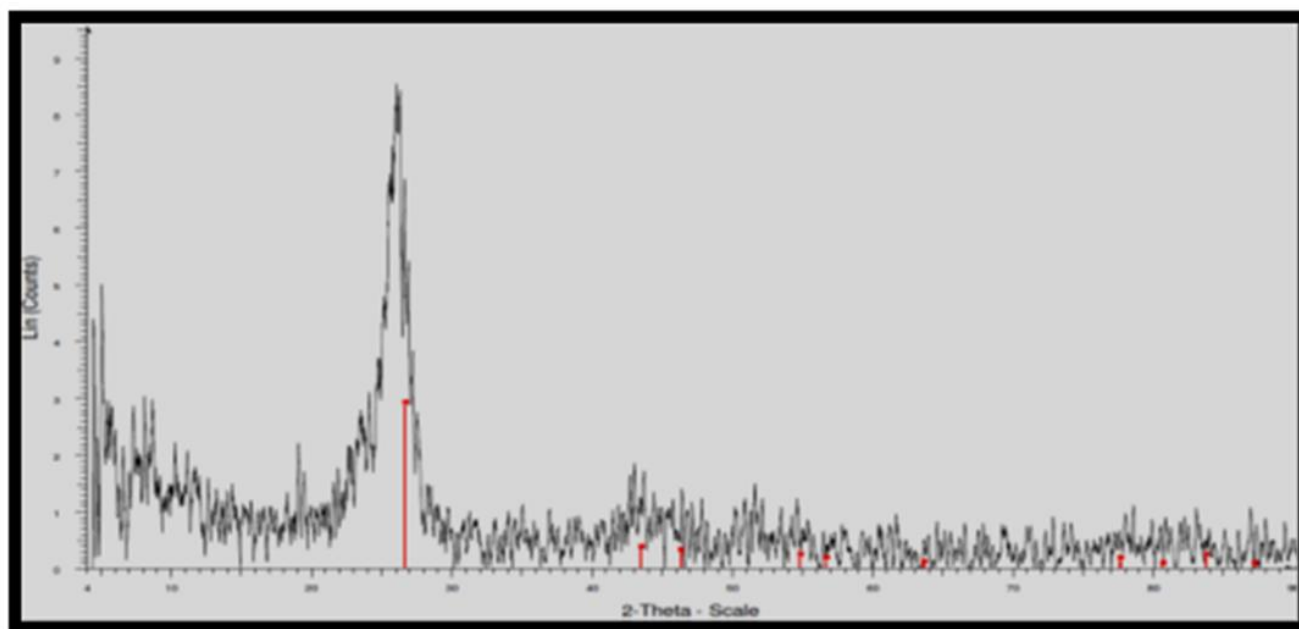
شکل ۱ طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانولوله کربنی را نشان می دهد. این ترکیب دو نوار ارتعاش کششی مربوط به پیوند C-O متعلق به کربن متصل به گروه کربوکسیل می باشد که در ناحیه  $1559 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود. از طرف دیگر می توان دو نوار ارتعاش کششی مربوط به پیوند C=O گروه کربونیل را در ناحیه  $1653 \text{ cm}^{-1}$  ملاحظه کرد در نهایت یک ارتعاش قوی در ناحیه  $3409 \text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاش کششی پیوند O-H نیز دیده می شود. ظهور پیک های جذبی در  $1653 \text{ cm}^{-1}$  و  $1019$  به طور واضح گروه های کربوکسیلیک اسید را روی نانولوله های کربنی معرفی می کند.

شکل ۲ الگوی پراش نانولوله کربوکسیل را نشان می دهد که می توان پراش پیک  $2\theta = 26/5$  را مشاهده کرد. در طیف XRD پیک مشاهده شده با پیک های مربوط به فاز ترکیب نانولوله به طور کامل همخوانی دارد و با توجه به عامل دار بودن نانولوله کربنی کربوکسیل دار باید انتظار یک پیک کوتاه داشته باشیم. که این مسئله به خوبی در طیف وجود دارد و دلیل قرار گرفتن گروه های

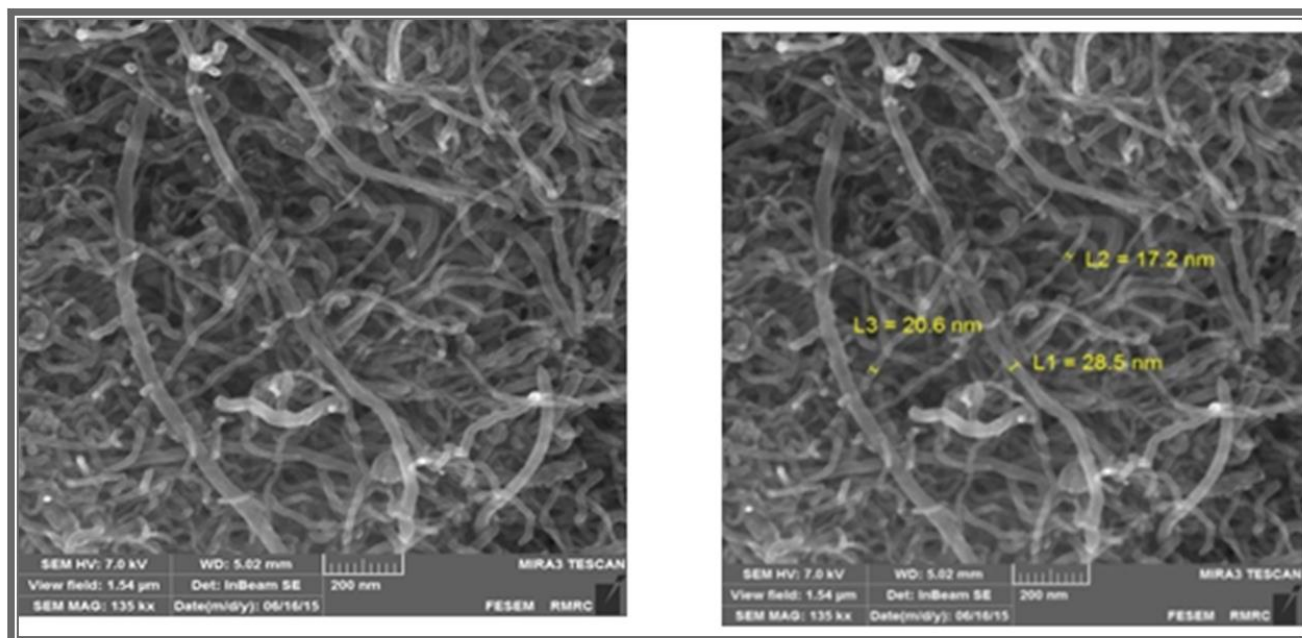
کربوکسیل روی نانولوله کربنی می‌باشد. و همچنین شکل ۳ تصویر SEM از نانولوله کربنی کربوکسیل را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل دیده می‌شود گروه عاملی کربوکسیل بر روی سطح نانولوله کربنی به صورت نقاط روشن تر مشخص است.



شکل ۱. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانولوله‌های کربنی



شکل ۲. تصویر مربوط به طیف XRD نانولوله‌های کربنی



شکل ۳. شکل ۳: تصاویر SEM مربوط به نانولوله های کربنی

۳-۱. بررسی پارامترهای موثر بر استخراج و بازیابی یون  $\text{Co}^{2+}$  (بررسی استخراج و بازیابی  $\text{Co}^{2+}$  برای تعیین لیگاند مناسب) نتایج این بررسی در (جدول ۱) نمایش داده شده است، همانطور که نتایج جدول نشان می دهد درصد بازیابی محلول بدون لیگاند بیشتر از محلول با لیگاند است.

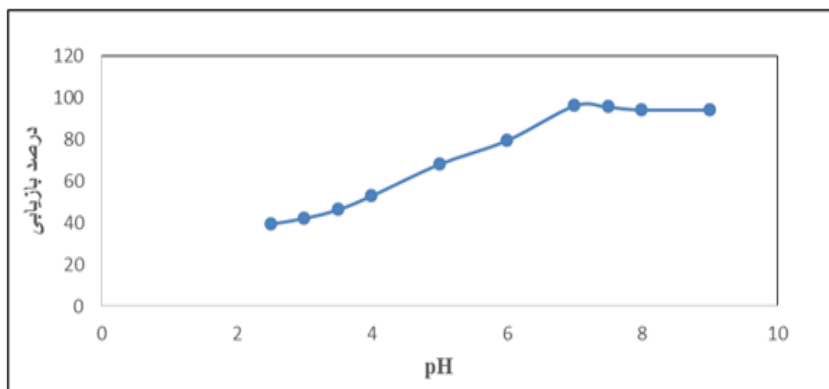
جدول ۱. نتایج درصد بازیابی یون کبالت (II) برای تعیین لیگاند مناسب

نمونه	درصد بازیابی کبالت (II)
محلول (۱) با لیگاند	۸۰/۳۰ (۲/۷)
محلول (۲) بدون لیگاند	۸۲/۲ (۲/۴)

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

### ۳-۲. بررسی اثر pH بر استخراج و بازیابی یون $\text{Co}^{2+}$

نتایج این بررسی در نمودار ۴ نمایش داده شد، همانطور که نتایج جدول نشان می دهد در  $\text{pH}=7$  درصد جذب و استخراج در مقادیر  $\text{pH}>7$  می تواند توسط نانولوله کاهش یابد و در  $\text{pH}<7$  بازدارد یونها به طور کامل نمی تواند انجام گیرد (شکل ۴).



شکل ۴. منحنی تغییرات درصد بازایی یون کبالت نسبت به pH

### ۳-۳. بررسی اثر مقدار نانولوله جهت بازایی $\text{Co}^{2+}$

نتایج این بررسی نشان نشان داده است که در مقدار ۰/۰۵ گرم از نانو لوله درصد جذب و بازایی یون کبالت به حداکثر رسیده است.

### ۳-۴. بررسی اثر نوع شوینده های مختلف جهت بازایی یون $\text{Co}^{2+}$

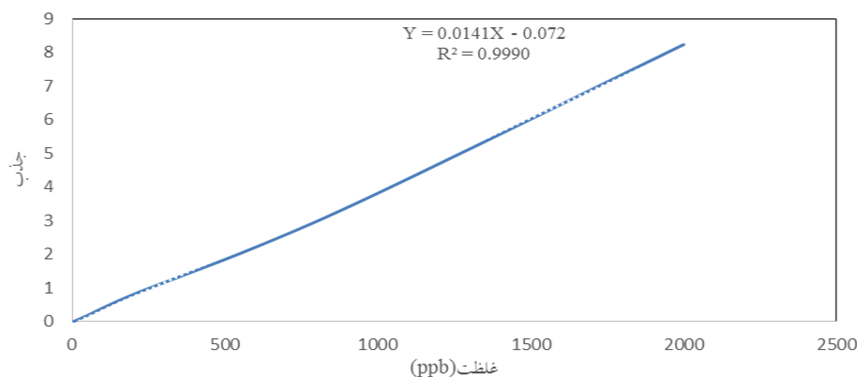
با توجه به نتایج (جدول ۲) نمی توان از هیدروکسید سدیم به عنوان شوینده مناسب استفاده کرد و این بازها قدرت شویندگی کامل ندارند، بنابراین از اسیدهای معدنی باغلطت های مشخص که عبارتند از  $\text{H}_2\text{SO}_4$  و  $\text{HNO}_3$  استفاده شد. با توجه به نتایج (جدول ۲) نتایج این جدول بیانگر این است که همه اسیدها قدرت شویش خوبی برای یون کبالت دارند، ولی درصد بازایی اسید نیتریک نسبت به اسیدهای دیگر به مراتب بیشتر است. محیط اسیدی باعث حل شدن رسوب احتمالی و افزایش بازایی این یون ها می شود ولی نتایجی که در مورد  $\text{HNO}_3$  حاصل شد نسبت به اسید  $\text{H}_2\text{SO}_4$  بهتر بود بطوری که محلول ۰/۱M آن ۹۲/۵۴ درصد از یون کبالت را از روی جاذب شستشو داد. به همین دلیل، برای ادامه مطالعات اسید نیتریک ۰/۱M به عنوان محلول شوینده مورد استفاده قرار گرفته شد.

جدول ۲. انتخاب شوینده مناسب جهت بازایی یون کبالت (II)

حلال	درصد واجذب
$\text{HNO}_3$ ۰/۱M	۹۱/۴۵(۲/۲) الف
$\text{HNO}_3$ ۰/۰۱M	۷۵/۰۴(۲/۵)
$\text{HNO}_3$ ۱M	۷۸/۸۹(۲/۲)
$\text{H}_2\text{SO}_4$ ۰/۱M	۷۳/۲۵(۲/۵)
$\text{NaOH}$ ۰/۱M	۶۹/۶۷(۲/۲)

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





شکل ۵. 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 کبالت 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 کبالت (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 کبالت (II) مطابق روش ارائه شده پیش تغلیظ و جداسازی انجام شد. در واقع برای تعیین مقدار مشخصی از کبالت 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 کبالت وجود دارد ولی در نمونه آب آشامیدنی شهری مقدار کمتری کبالت موجود است، می توان به کارایی و قدرت پیش تغلیظ و اندازه گیری کبالت پی برد. در نمونه ی پساب صنعتی میزان قابل توجهی کبالت یافت شد که با دستگاه جذب اتمی شعله ای بررسی شده است و این دستگاه می تواند برای اندازه گیری کبالت در نمونه های آبی به کار رود.

### ۳-۶. مقایسه ای بین روش ارائه شده و روش های دیگر

مقایسه روش پیشنهادی با روش های زیر نشان می دهد روش پیشنهادی به دلیل این که دارای مقدار حد تشخیص و انحراف استاندارد نسبی کمتری نسبت به دیگر روش ها است روش دقیق، ساده تر و سریع تر می باشد. روش پیشنهاد شده یکی از بهترین سیستم ها برای اندازه گیری مقادیر بسیار کم یون های فلزی از جمله کبالت در نمونه های آبی می باشد. نکته دیگر در به کارگیری جاذب نانولوله این است که می توان به جای استفاده از لیگاندهای پیشنهادی، لیگاندهای دیگر را روی نانولوله قرار داد که بتواند یون های دیگر را جذب و مقادیر 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 اندازه گیری کاتیون ها نمود. با استفاده از کوره گرافیتی و دستگاه ICP-AES و ICP-Mass و دستگاه های دیگر می توان مقادیر کم کادمیوم را با استفاده از این جاذب اندازه گیری کرد و حد تشخیص کمتری بدست آورد (جدول ۴)

جدول ۳. نتایج اندازه گیری کبالت در نمونه‌های حقیقی

نمونه	میکروگرم یون کبالت (II) اضافه شده	جذب اتمی (شعله)	جذب اتمی (کوره)
آب شهر	۰	N.D	N.D
	۲۰/۰۰	۲۰/۰۹(۲/۵) <sup>ب</sup>	۲۱/۰۸(۳/۸)
آب رودخانه جاجرود	۰	۵/۰۲(۲/۵)	۶/۰۹(۲/۳)
	۲۰/۰۰	۲۶/۵(۱/۶)	۲۵/۴۵(۲/۵)
پساب کارخانه چرم شهر	۰	۲۷/۰۷(۱/۹)	۲۶/۱۲(۳/۱)
	۲۰/۰۰	۴۲/۱۲(۱/۹)	۴۲/۱۹(۲/۲)
پساب دانشگاه شهرری	۰	۹/۰۳(۲/۵)	۹/۱۷(۱/۶)
	۲۰/۰۰	۲۹/۲۸(۲/۵)	۲۹/۸۱(۲/۵)
نمونه سنتزی حاوی یونهای $\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Al}^{3+}$ به مقدار $0.2 \mu\text{g}$	۰	N.D	N.D
	۲۰/۰۰	۲۰/۲۹(۲/۵)	۲۰/۲۰(۳/۰)

الف) (Not Detect) (قابل تشخیص نیست).

ب) RSD مربوط به سه بار تکرار آزمایش است.

جدول ۴. مقایسه‌ای بین روش ارائه شده و روش‌های دیگر

مرجع	حد تشخیص $\mu\text{g.L}^{-1}$	انحراف استاندارد نسبی	فاکتور تغلیظ	محدوده خطی بودن برحسب ppm	روش
۳۰	۲/۸	۳/۲	۲۴/۶	۶-۳۰۰	On-line Solvent extraction- GFAAS
۳۱	۲/۹	۳/۲	۱۰۰	۱۰۰-۴۰۰	Co- precipitation GFAAS
۳۲	۱/۳	۱/۳	۵۹/۴	۲۰-۲۰۰	On- line SPE GFAAS
۳۳	۵/۹	۲/۱	۵۰	۰-۲۰/۰	CPE- GFAAS
روش پیشنهادی	۰/۱۲	۱/۷۹	۵۰	۰/۰۰۴۱-۰/۰۷۵	FAAS

#### ۴. نتیجه گیری

روش ارائه شده نسبت به روش‌هایی که قبلاً برای جداسازی و اندازه‌گیری کبالت (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 محیطی شامل آب 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، جداسازی و اندازه‌گیری یون کبالت (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 کبالت (II) در نمونه‌های مختلف می‌باشد. (در این پژوهش مقدار حجم حد، حد تشخیص و RSD به دست آمده است). این پژوهش نشان داد که اندازه‌گیری یون کبالت (II) در حد قابل قبولی بدون دخالت گونه مزاحم دیگری صورت می‌گیرد و بنابراین روش ارائه شده می‌تواند به سهولت در اندازه‌گیری مقدار کبالت (II) در نمونه‌های آبی بکار رود.

#### ۵. مراجع

- [1] Pourshamsi T, Amri F, Abniki M. A comprehensive review on application of the syringe in liquid-and solid-phase microextraction methods. *Journal of the Iranian Chemical Society* (2020) 1-20
۲. مقیمی ع، آبنیکی م، قمی م. 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 (۲۰۲۰) ۴۸-۲
۳. مقیمی ع، آبنیکی م، یاری م. حذف موثریون‌های جیوه (II) از نمونه‌های آبی زیست محیطی با استفاده از نانوتیوب‌های کربنی کربوکسیله بوسیله روش استخراج فاز-جامد پخشی. *فصلنامه زمین شناسی محیط زیست* ۱۴ (۲۰۲۰) ۱۵-۲۲
۴. مقیمی علی، آبنیکی میلاد. استخراج فاز جامد پخشی برای پیش‌تغلیظ پساب رنگی در نمونه‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی - مغناطیسی اصلاح شده با کیتوسان، *شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی*، ۱۹ (۲۰۱۹) ۶۱-۶۸.
۵. مقیمی علی، استخراج فاز جامد برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز کادمیوم (II) در پسابهای صنعتی توسط عامل دار شدن نانو گرافن اکساید ۲- آمینو پیریدین با طیف سنجی جذب اتمی شعله ای. *شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی*، ۲۴ (۲۰۱۹) ۵۲-۷۱.
- [6] Abniki M, Moghimi A. Synthesis of chitosan functionalized magnetic carbon nanotubes for dispersive solid-phase extraction of bromocresol green. *Micro & Nano Letters* 16 (2021) 455-62
- [7] Abniki M, Azizi Z, Panahi HA. Design of 3-aminophenol-grafted polymer-modified zinc sulphide nanoparticles as drug delivery system. *IET nanobiotechnology* 15 (2021) 664-73
- [8] Moghimi A, Abniki M. Preconcentration and Separation of Ultra-Trace Cu (II) with Disks of Octadecyl Silica Membrane Modified Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Encapsulated-Dioctyl Phthalate and Linked-Diethylenetriamine. *Advanced Journal of Chemistry-Section A* (2021).
- [9] Moghimi A, Qomi M, Yari M, Abniki M. Solid phase extraction of Hg (II) in water samples by nano-Fe. *Int J Bio-Inorg Hybr Nanomater* 8 (2019) 163-72

- [10] Moghimi A, Abniki M. The Dispersive Solid-Phase Extraction of Fluoxetine Drug from Biological Samples by the Amine-Functionalized Carbon Nanotubes with HPLC Method. *Chemical Methodologies* 5 (2021) 250-8
- [11] Abniki M, Moghimi A, Azizinejad F. Synthesis of calcium-layered double hydroxide based nanohybrid for controlled release of an anti-inflammatory drug. *J Chin Chem Soc (Taipei, Taiwan)* 68 (2021) 343-52
- [12] Abniki M, Moghimi A, Azizinejad F. Fabrication of bionanocomposite based on LDH using biopolymer of gum arabic and chitosan-coating for sustained drug-release. *J Serb Chem Soc* 85 (2020) 1223-35
- [13] Sharifianjazi F, Rad AJ, Esmaeilkhani A, Niazvand F, Bakhtiari A, Bazli L, et al. Biosensors and nanotechnology for cancer diagnosis (lung and bronchus, breast, prostate, and colon): A systematic review. *Biomedical Materials* (2021)
- [14] Moghimi A, Abniki M. Dispersive Solid-Phase Extraction for Bromocresol Green Removal with  $\beta$ -Cyclodextrin Functionalized Magnetic Nanotubes. *Russian Journal of Physical Chemistry B* 15 (2021) S130-S9
- [15] Moghimi A, Abniki M. Removal and measurement of bromocresol purple dye in aqueous samples by  $\beta$ -cyclodextrin-modified magnetic carbon nanotube with dispersive solid-phase extraction technique. *Journal of Color Science and Technology* (2021)
- [16] Moghimi A, Abniki M, Khalaj M, Qomi M. 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 (2021) 493-507
۱۷. مقیمی، آبنیکی، میلاد، قمی. 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 (۲۰۲۰) ۲-۴۸
۱۸. مقیمی، شجاعی، آبنیکی، میلاد. استخراج فاز جامد پختی برای پیش تغلیظ داروی آملودپین در نمونه های آبی با استفاده از نانو مغناطیسی اصلاح شده با بتاسیکلودکسترین. *شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی* ۱۱ (۲۰۲۱) ۴۳-۵۵
- [19] Moghimi, A., Preconcentration of Zn (II) from Sample Water by Phenyl-iminodiacetic Acid Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes. *Journal of Chemical Health Risks*, 2(3) (2012) 28-41.
- [20] Moghimi, A., Ghiasi, R., Behrouzina, S., Extraction Cd (II) by (Z)-Furan-2-carbaldehyde Thiosemicarbazone adsorbed on surfactant coated alumina before determination by FAAS, *International Journal of Fundamental Physical Sciences*, 1 (4) (2011) 112-118.
- [21] Moghimi, A., Poursharifi, M.J., Perconcentration of Trace Cr (III) using Octadecyl Silica Membrane Modified N, N-Disalicylideneethylenediamine, *Asian Journal of Chemistry*, 23 (9) (2011) 3870-3877.
- [22] Tajodini, N. and Moghimi, A., Spectrophotometric Study of W (VI)-G Lycinamide Complex Formation. *Asian Journal of Chemistry*, 23(9) (2011) 4186.
- [23] Behrouzina, S., Zand, M., Namdar, A., Rahimi, H., Moghimi, A., 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) (2011) 67-72.
- [24] Ghiasi, R. and Moghimi, A., 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) (2011) 683-689.
- [25] Moghimi, A., 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) (2008) 369-376.
- [26] Moghimi, A., Solid Phase Extraction of Cr (III) from Natural Water by Modified Nano Polyacrylonitrile Fiber. *World Applied Sciences Journal*, 12(12) (2011) 2252-2259.
- [27] Makipour, P., Moghimi, A. and GHIASI, R., 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) (2010) 797.
- [28] Ghammamy, S., Khorsandtabar, S., Moghimi, A. and Sahebalzamani, H., Oxidation of Some Organic Diols with Trialkylammonium Fluorochromates (VI),  $R_3NH [CrO_3F]$ , (R= CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) at Room Temperature and Under Microwave Condition. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 53(2) (2009) 41-43.
- [29] Moghimi, A., Gazal, A., Solid-phase extraction derivative aromatic compounds in water samples and determination of using GC-FID, *Oriental Journal of Chemistry*, 24 (2) (2008) 397-403.
- [30] Moghimi, A., Poursharifi, M.J., Perconcentration of Ni (II) from Sample Water by Modified Nano Fiber, *Oriental Journal of Chemistry*, *Orient. J. Chem.*, 28(1) (2012) 353-361 .
- [31] Moghimi, A., Separation and extraction of Co (II) using magnetic chitosan nanoparticles grafted with  $\beta$ -cyclodextrin and determination by FAAS, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 88(12) (2014)2157–2164.
- [32] Moghimi, A., S.Y.Siahkalrodi, 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) (2013)1-12.
- [33] Moghimi, A., Abdouss, M., 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) (2013)319-327

## Preconcentration of trace Co (II) in water samples using modified Multiwall nano tube carbon

Nilofar Tajodini<sup>1</sup>, Ali Moghimi<sup>\*2</sup>, Milad Abniki<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Islamic Azad University, Varamin(Pishva) Branch, Varamin,Iran

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Islamic Azad University, Tehran Medical Branch, Tehran, Iran

<sup>3</sup>Department of Resins and Additives, Institute for Color Science and Technology

Submitted: 04 September 2021, Revised: 16 December 2021, Accepted: 05 January 2021

### Abstract

A simple, sensitive and selective method for extraction of trace amounts of Co (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 Co(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  $0.120 \mu\text{g.L}^{-1}$  and 2.79 % respectively. the proposed method has a good reproducibility 1.81%.The enrichment factor was 50 and the percentage of recovery was in the range of 95-100% .The method was successfully applied to the recovery of  $\text{Co}^{2+}$  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:** Functionalized , Multi Wall Carbon NanoTube carboxyl (MWCNT-COOH), Flame atomic absorption spectrometry (FAAS), Co (II).

\*Corresponding author : Ali Moghimi

Address: Department of Chemistry, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, Varamin, Iran

Tel: 0217741380

E-mail: alimoghimi@iauvaramin.ac.ir