

# جداسازی و پیش تغلیظ مقادیر کم یون نیکل از نمونه‌های آبی و غذایی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن اصلاح شده و اندازه گیری توسط اسپکترومتری جذب

## اتمی شعله‌ای

فاطمه غلامی و ریحانه راهنما\*

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۱/۰۸

تاریخ تصحیح: ۹۴/۱۰/۱۳

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۵/۲۵

### چکیده

در تحقیق حاضر، از یکی از روش های جدید توسعه یافته برای پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر کم نیکل از نمونه های آبی و غذایی، استخراج فاز جامد مغناطیسی با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  اصلاح شده، استفاده شده است. اندازه گیری نیکل در این روش با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله ای انجام شده است. در این تحقیق اصلاح سطح نانوذرات توسط سورفاکتانت ستیل تری متیل آمونیوم برومید انجام شد و جهت افزایش انتخابگری از لیگاند  $\alpha$ - فوریل دی اکسیم به عنوان عامل کیلیت استفاده شد. پارامترهای مختلف موثر بر استخراج و پیش تغلیظ نیکل از قبیل  $pH$  محلول نمونه، غلظت لیگاند، مقدار جاذب، حجم نمونه، نوع و غلظت شوینده و اثر یون های مزاحم بررسی و بهینه شدند. تحت شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون در محدوده ۱ تا ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر خطی بوده و حد تشخیص روش برابر  $0.3$  میکروگرم بر لیتر به دست آمد. این روش توسعه یافته با موفقیت برای تعیین مقدار نیکل در نمونه های آبی و غذایی (کاهو، هویج، اسفناج) به کار برده شد. مقادیر راندمان نسبی اندازه گیری نیکل در نمونه های آبی  $103\%$  -  $97\%$  درصد و در نمونه های غذایی  $96/0$  -  $99/5$  درصد به دست آمد. نتایج نشان می دهد نانو ذرات مغناطیسی می تواند به عنوان جاذب موثر و ارزان برای پیش تغلیظ و استخراج نیکل از نمونه های حقیقی بکار رود.

**واژگان کلیدی:** استخراج فاز جامد مغناطیسی، نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  اصلاح شده، نیکل، نمونه های آبی و غذایی.

### ۱- مقدمه

فلزات سمی از آلاینده های پایدار و بادوام محیط زیست بشمار می آیند، زیرا نمی توانند مانند آلاینده های آلی از طریق شیمیایی با فرایندهای زیستی در طبیعت تجزیه شوند. یکی از نتایج مهم این پایداری، تجمع زیستی فلزات سمی در زنجیره غذایی می باشد که تهدیدی برای سلامتی گیاهان و جانورانی است که از این مواد غذایی استفاده می کنند. امروزه در ممالک و جوامع صنعتی دنیا یکی از مسائل بهداشتی و محیط زیست را آلاینده های فلزات سمی تشکیل می دهند که از میان آنها آرسنیک، سرب، کادمیوم، جیوه و نیکل برای موجودات زنده از اهمیت بهداشتی بیشتری برخوردارند [۱].

نیکل کاربردهای فراوانی در طبیعت دارد و برای ساخت فولاد ضدزنگ و دیگر آلیاژهای ضدزنگ و خوردگی، ساخت جواهرات، لوله‌های نیکلی، زره‌ها، کلیدها، سکه‌ها، باتری و شیشه‌هایی به رنگ سبز و به عنوان کاتالیزور برای هیدروژن‌دار کردن روغن‌های گیاهی استفاده می‌شود. نیکل به طور گسترده‌ای در محیط زیست پراکنده است و غلظت آن تابعی از سوخت‌های فسیلی، استخراج آن از معادن و پالایشگاه‌ها و سوختن مواد زائد است. انسان از طریق هوا، آب، غذا و تنباکو در معرض نیکل قرار دارد. مقدار اندک نیکل برای انسان ضروری است اما اگر مقدار آن افزایش یابد، برای سلامت انسان خطرناک است [۲]. از مضرات این عنصر می‌توان به سرطانزایی، آب‌آوردن ریه‌ها، مشکلات تنفسی، کاهش توانایی تولیدمثل، آسم و برونشیت مزمن، حساسیت‌هایی از قبیل خارش پوست (به خصوص در هنگام استفاده از جواهرات) و نارسایی قلبی اشاره کرد. بنابراین اندازه‌گیری این عنصر در نمونه‌های محیطی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

نظر به اهمیت اندازه‌گیری نیکل، استفاده از یک روش تجزیه‌ای حساس، تکرارپذیر و دقیق جهت اندازه‌گیری مقادیر کم نیکل در نمونه‌های مختلف مورد نیاز است. تاکنون روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری این کاتیون در بافت‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته است، از جمله اسپکترومتری جرمی پلاسمای جفت شده القائی [3,4]، اسپکترومتری جذب اتمی کوره گرافیتی [۵]، اسپکترومتری نشر اتمی پلاسمای جفت شده القائی [۶] و اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای [۷]. از بین روش‌های نامبرده، روش اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای به علت هزینه پائین و سادگی عملکرد بیشتر مورد توجه و استفاده قرار گرفته است. به‌هرحال، اندازه‌گیری مستقیم مقادیر کم نیکل در نمونه‌های طبیعی به علت فاکتورهایی از قبیل غلظت کم این عنصر در نمونه‌ها و اثرات ماتریسی مشکل است. برای رفع این مشکل استفاده از یک روش حذف ماتریس و پیش‌تغلیظ مورد نیاز است. از رایج‌ترین روش‌های پیش‌تغلیظی که برای اندازه‌گیری این عنصر در نمونه‌های مختلف استفاده شده است می‌توان به استخراج فاز جامد [۸]، استخراج مایع-مایع [۹]، روش‌های رسوبی و هم‌رسوبی [۱۰] و استخراج نقطه ابری [۱۱] اشاره کرد. از بین این روش‌ها روش‌های استخراج فاز جامد به علت سادگی، مصرف کم حلال‌های آلی و توانایی در دستیابی به فاکتورهای تغلیظ بالا توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند.

در روش استخراج فاز جامد، انتخاب جاذب مناسب جهت دستیابی به بیشترین بازیابی و بالاترین فاکتور غنی‌سازی یک فاکتور حیاتی به‌شمار می‌رود. در واقع جاذب مناسب باید از لحاظ دمایی و شیمیایی پایدار باشد و موقعیت‌های فعال آن در دسترس باشد [۱۲]. علاوه بر آن ویژگی‌هایی از قبیل تخلخل بالا، جذب سطحی برگشت‌پذیر، درصد خلوص مناسب و بازیابی با درصد بالا، در انتخاب جاذب موثر هستند. برخی از جاذب‌هایی که تاکنون در استخراج فاز جامد استفاده شده‌اند عبارتند از: رزین، سیلیکاژل اصلاح شده، آلومینا، زئولیت‌های سنتزی، کربن فعال‌شده، پلیمرهای قالب‌مولکولی، هیدروکسیدهای فلزی و نانولوله‌های کربنی [۱۳،۱۴].

در دهه اخیر استفاده از جاذب‌های مغناطیسی به‌خصوص نانوذرات مغناطیسی در استخراج فاز جامد مورد توجه محققین قرار گرفته است. ویژگی‌هایی نظیر سطح مخصوص بالا (نسبت سطح به حجم) و در نتیجه کارایی جذب بالا، نبودن مقاومت در مقابل نفوذ داخلی به دلیل حذف سطوح جذب داخلی که در جاذب‌های متخلخل وجود دارد، امکان اصلاح و تنظیم خواص سطحی نانوذرات با انتخاب پوسته پلیمری جدید و یا اصلاح خواص پوسته پلیمری موجود، سهولت پخش کردن ذرات در محیط جداسازی، قابلیت جمع‌آوری و بازیابی نانوذرات پس از جذب آلاینده‌ها با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی [15] و کوتاه‌تر شدن زمان استخراج [16]، سبب افزایش کاربرد این دسته از نانوذرات به‌عنوان جاذب در استخراج فاز جامد شده است. به منظور افزایش کارایی نانوذرات در جذب فلزات سنگین، ایجاد خواص جدیدی مانند جذب اختصاصی و جلوگیری از اکسیداسیون سریع هسته اکسید آهن در محیط آبی اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی انجام می‌گیرد. تاکنون، برای اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی از ترکیبات مختلفی استفاده شده است که می‌توان به کربوکسی متیل- $\beta$ -سیکلو دکسترین [17]، سدیم دودسیل سولفات [18]، آلومینا [19]، آرسنازو III [20]، سیلیکا [21] و دکانوئیک اسید [22] اشاره کرد. در کار حاضر از جاذب نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  اصلاح شده با سورفاکتانت ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB)<sup>۱</sup> جهت پیش تغلیظ نیکل از نمونه های آبی استفاده شده است. در این تحقیق جهت افزایش انتخابگری از لیگاند  $\alpha$  - فوریل دی‌اکسیم استفاده شده است. از مزایای این جاذب می‌توان به پایداری شیمیایی و ظرفیت جذب بالای آن اشاره کرد. در ابتدا اثر پارامترهای مختلف موثر بر استخراج مورد بررسی قرار می‌گیرد و در نهایت تحت شرایط بهینه مقدار نیکل موجود در نمونه های آبی و غذایی مختلف اندازه گیری می‌شود.

## ۲- روش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و محلول ها

تمام مواد شیمیایی استفاده‌شده دارای درجه تجزیه‌ای بوده و از آب یون‌زدایی شده برای تهیه محلول‌ها استفاده شد. محلول استاندارد ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیکل با حل کردن مقدار مناسب از نمک نیترات نیکل (II) (خریداری‌شده از شرکت مرک آلمان) در اسید نیتریک ۰/۱ مول بر لیتر تهیه شد. سایر محلول‌های مورد نیاز از رقیق‌سازی این محلول با آب یون‌زدایی شده به‌دست آمد. محلول ۰/۰۱ مول بر لیتر  $\alpha$  - فوریل دی‌اکسیم (خریداری‌شده از شرکت مرک آلمان) با انحلال مقدار مناسب آن در استن تهیه گردید.

<sup>۱</sup> Cetyltrimethylammonium bromide

## ۲-۲- دستگاه‌ها

برای اندازه‌گیری جذب محلول‌ها، از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای GBC مدل SensAA مجهز به لامپ دوتریم استفاده شد. مقادیر pH محلول‌ها با استفاده از دستگاه pH متر شرکت Metrohm مدل ۸۲۷ اندازه‌گیری شد. جهت تسریع در جدایی فازها از سانتریفوژ ساخت شرکت Hettich (آلمان)، مدل UNIVERSAL 320R استفاده گردید.

## ۲-۳- سنتز جاذب

ابتدا نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  به روش هم‌رسوبی شیمیایی آماده شد [23]. سپس جهت اصلاح سطح جاذب اکسید آهن سنتز شده، pH ۵۰ میلی لیتر از محلول ۱۰ گرم بر لیتر جاذب اکسید آهن به ۱۰ رسانده شد. سپس ۰/۱ گرم CTAB به آن اضافه و مجدداً به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد. نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با CTAB توسط یک میدان مغناطیسی خارجی جدا و با ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه شسته و در نهایت به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانده شد [24].

## ۲-۴- آماده‌سازی نمونه های غذایی

از بین نمونه‌های غذایی اسفناج، کاهو و هویج بعد از شستشوی کامل در آون در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شده و به منظور به‌دست آوردن نمونه همگن و یکنواخت با هاون خوب ساییده شدند تا به صورت پودر درآیند. سپس برای آماده‌سازی نمونه‌ها ۷/۵ گرم از هر کدام از نمونه‌ها به بشرهای جداگانه منتقل شدند. سپس به هر نمونه ۵۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ اضافه گردید و نمونه‌ها به مدت ۴ ساعت با رفلاکس تحت دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند. پس از خنک شدن نمونه‌ها، به هر نمونه ۲۵ میلی‌لیتر پرکلریک اسید غلیظ (قطره قطره) اضافه شد. نمونه‌ها به آرامی تا هضم کامل حرارت داده شدند. پس از آن نمونه‌ها صاف و در بالن حجم سنجی ۵۰۰ میلی‌لیتر توسط اسید نیتریک ۰/۱ مول بر لیتر به حجم رسانده شدند [25]. جهت استخراج نیکل از نمونه‌ها، استخراج بر روی ۱۰۰ میلی‌لیتر از هر نمونه هضم شده با اعمال شرایط بهینه انجام شد و فاز استخراجی با ۵ میلی‌لیتر استن اسیدی ۰/۵ مول بر لیتر شسته شد و سپس جذب محلول‌های حاصل با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای خوانده شدند.

## ۲-۵- استخراج نیکل (II) با نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن اصلاح شده

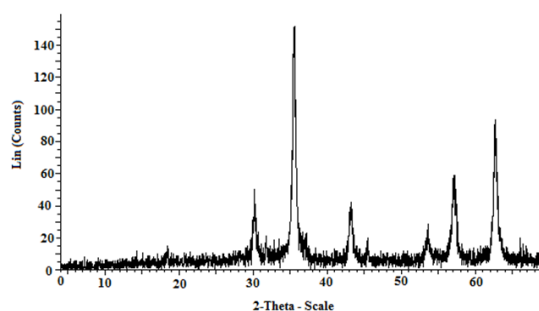
به ۲۵ میلی‌لیتر نمونه حاوی نیکل با غلظت ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر،  $8 \times 10^{-4}$  مول بر لیتر لیگاند  $\alpha$ - فوریل دی اکسیم و ۰/۰۸ مول بر لیتر بافر آمونیاکی با  $pH=9$ ، ۲۰ میلی‌گرم از جاذب افزوده می‌شود و مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه هم زده می‌شود. سپس با استفاده از یک آهن‌ربای قوی با قدرت جذب ۱/۴ تسلا فاز ساکن نگه داشته شده و فاز آبی جدا می‌شود و سپس به فاز ساکن ۵ میلی‌لیتر استن اسید نیتریکی ۰/۵ مول بر لیتر اضافه، به مدت ۱۰ دقیقه با همزن هم زده می‌شود و در نهایت با آهن‌ربا فاز آلی از فاز ساکن جدا و جذب آن با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای خوانده می‌شود.

## ۳- بحث و نتیجه گیری

## ۳-۱- بررسی نانوذرات مغناطیسی سنتز شده

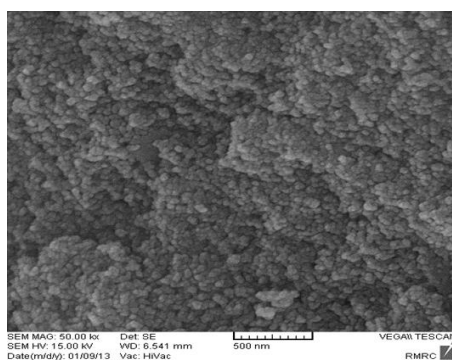
## ۳-۱-۱- الگوهای XRD

شکل ۱ الگوی پراش پرتو X برای جاذب سنتز شده را نشان می‌دهد. از مقایسه این طیف با الگوی پراش پرتو X نانوذرات  $Fe_3O_4$  خالص (JCPDS No.19-629) می‌توان نتیجه گرفت که جاذب سنتز شده دارای سیستم کریستالی مکعبی بوده و از آنجا که هیچ پیک ناخالصی در آن مشاهده نمی‌شود جاذب سنتز شده خالص است [26].

شکل ۱. الگوی XRD برای نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$ 

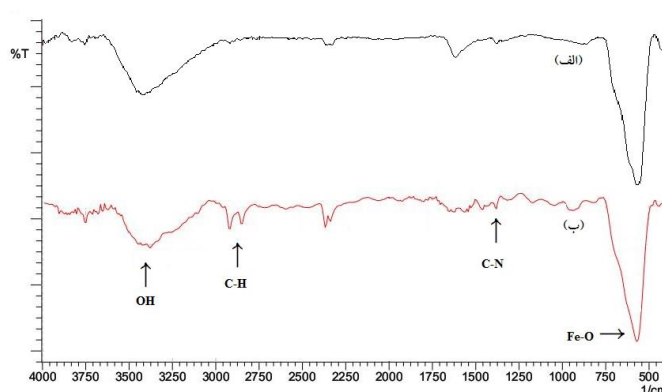
## ۳-۱-۲- بررسی میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)

مورفولوژی سطح نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی مورد بررسی قرار گرفت. طبق شکل ۲ مشاهده می‌گردد که نانوذرات  $Fe_3O_4$  کروی بوده و متوسط سایز نانوذرات تولید شده ۴۰ نانومتر می‌باشند که این امر کارآمد بودن روش تهیه نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  را تایید می‌کند.

شکل ۲. تصویر SEM از نانوذرات مغناطیسی سنتز شده  $Fe_3O_4$

### ۳-۱-۳- بررسی طیف FT-IR نانوذره اکسید آهن اصلاح شده

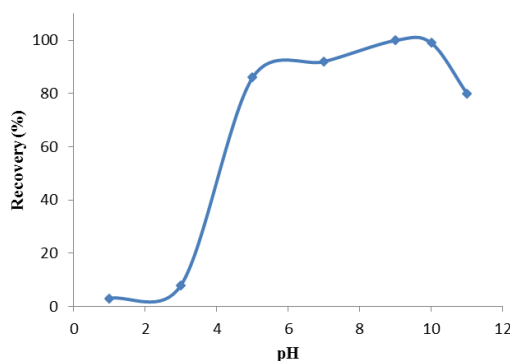
طیف FT-IR برای نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  سنتز شده قبل و بعد از اصلاح توسط CTAB در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل، طیف مشاهده شده در حدود  $3455\text{ cm}^{-1}$ ، مربوط به ارتعاشات کششی OH- گروه‌های OH سطح نانوذره اکسید آهن و طیف مشاهده شده در ناحیه  $571\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش پیوند Fe-O در نانوذره اکسید آهن است. همچنین ارتعاش پیوند C-N مربوط به CTAB در حدود  $1380\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات پیوندهای C-H مربوط به CTAB در حدود  $2885\text{ cm}^{-1}$  و  $2925\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. در نتیجه به وضوح مشخص است که اصلاح سطح نانو ذره اکسید آهن با CTAB با موفقیت انجام شده است.



شکل ۳. (الف) طیف FT-IR مربوط به نانوذره اکسید آهن سنتز شده، (ب) طیف FT-IR مربوط به اکسید آهن اصلاح شده با CTAB

### ۳-۲- تعیین pH بهینه

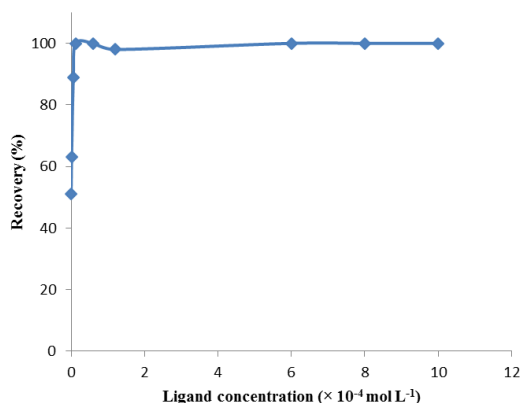
استخراج فاز جامد، اثر pH محلول یکی از فاکتورهای اصلی بازداری کمی یون‌های فلزات سنگین بر روی فاز ساکن است. این اثر به طبیعت ماده جاذب و جذب شونده بستگی دارد. pH محلول بر روی بارهای الکتریکی سطح جاذب اثر می‌گذارد بنابراین تغییر در pH بر فرآیند جذب اثر خواهد گذاشت و پروتون می‌تواند با گروه‌های عاملی فعال روی سطح جاذب واکنش دهد. بنابراین بهینه‌سازی دقیق این پارامتر برای دستیابی به بازیابی کمی فلزات سنگین و در برخی موارد برای بازداری انتخابی، بسیار مهم است. برای بررسی اثر pH، این اثر در محدوده ۱ تا ۱۱ مطابق بخش ۲-۵ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که در pH های پایین میزان استخراج کمی نیست که می‌توان این مسئله را به رقابت بین یون‌های  $H^+$  و یون نیکل در برهمکنش با گروه‌های الکترون دهنده لیگاند نسبت داد. در pH های بالاتر غلظت  $H^+$  برای اتصال به لیگاند کاهش می‌یابد در نتیجه کارایی استخراج بهبود می‌یابد. در pH خیلی بالاتر به دلیل برهمکنش یون  $OH^-$  با کاتیون نیکل و تشکیل ساختارهای  $Ni(OH)^+$  و  $Ni(OH)_2$  در درون محلول راندمان استخراج کاهش می‌یابد. بنابراین به عنوان مقدار بهینه جهت انجام آزمایش‌های بعدی انتخاب گردید و از بافر آمونیاک برای تثبیت این pH در محلول استفاده گردید.



شکل ۴. بررسی اثر pH بر درصد بازیابی یون نیکل، محلول ۰/۵ میلی گرم بر لیتر نیکل، جاذب ۲۰ میلی گرم،  $8 \times 10^{-4}$  مول بر لیتر لیگاند، زمان استخراج ۱۰ دقیقه، شویش توسط ۵ میلی لیتر از محلول شوینده استن اسید نیتریکی ۰/۵ مول بر لیتر، زمان شویش ۱۰ دقیقه

### ۳-۳- اثر غلظت لیگاند

شکل ۵ نتایج بررسی اثر لیگاند بر راندمان استخراج نیکل را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج به دست آمده، با افزایش غلظت لیگاند تا  $10^{-5} \times 1/2$  مول بر لیتر راندمان استخراج افزایش یافته و سپس ثابت می‌ماند. راندمان‌های کمتر در مقادیر کمتر لیگاند به علت ناکافی بودن لیگاند جهت برهمکنش کامل با یون نیکل می‌باشد. در غلظت‌های بالاتر از  $10^{-5} \times 1/2$  مول بر لیتر لیگاند هیچ تغییری در راندمان استخراج مشاهده نشد. از این رو غلظت  $8 \times 10^{-4}$  مول بر لیتر لیگاند جهت غلبه بر مزاحمت سایر گونه‌های قابل استخراج، به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

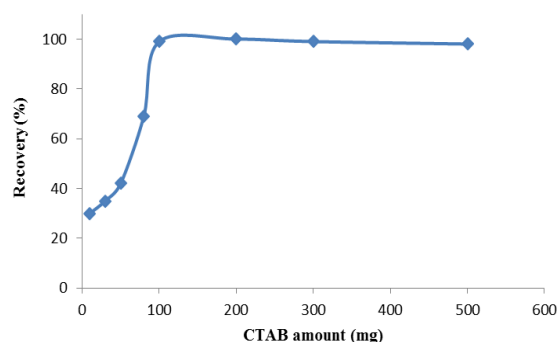


شکل ۵. بررسی اثر لیگاند بر درصد بازیابی یون نیکل، محلول ۰/۵ میلی گرم بر لیتر نیکل، جاذب ۲۰ میلی گرم، pH=9، زمان استخراج ۱۰ دقیقه، شویش توسط ۵ میلی لیتر استن اسید نیتریکی ۰/۵ مول بر لیتر، زمان شویش ۱۰ دقیقه

### ۴-۳- بررسی اثر مقدار CTAB

سورفکتانت CTAB جهت اصلاح سطح جاذب اکسید آهن سنتز شده مورد استفاده قرار می‌گیرد. اصلاح سطح این جاذب بطور کلی سبب افزایش کارایی استخراج می‌شود، مانع از تجمع ذرات اکسید آهن و ایجاد حالت کلوخه ای در محلول می‌گردد و از اکسیداسیون سریع هسته اکسید آهن در محیط‌های آبی جلوگیری می‌کند. برای اصلاح کامل و بهینه سطح اکسید

آهن مقدار CTAB که نقش اصلاح کننده را دارد باید بررسی و بهینه گردد. این اثر مطابق دستور کار بخش (۲-۵) و با تغییر مقدار CTAB در محدوده ۱۰ تا ۵۰۰ میلی گرم بررسی گردید. نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که نتایج نشان می دهد مقادیر بالاتر از ۱۰۰ میلی گرم برای اصلاح کامل سطح جاذب کافی می باشد. از این رو غلظت ۱۰۰ میلی گرم به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

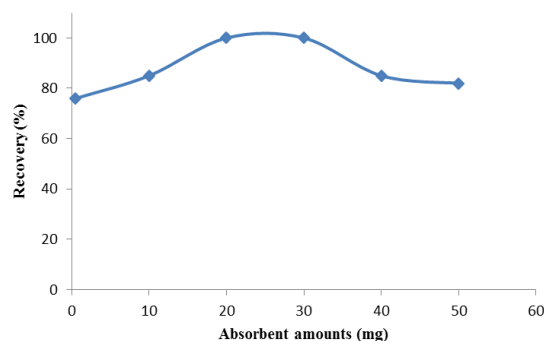


شکل ۶. بررسی اثر CTAB بر درصد بازیابی یون نیکل، محلول ۰/۵ میلی گرم بر لیتر نیکل، جاذب ۲۰ میلی گرم،  $4 \times 10^{-8}$  مول بر لیتر لیگاند، pH=۹، زمان استخراج ۱۰ دقیقه، شویش توسط ۵ میلی لیتر استن اسید نیتریکی ۰/۵ مول بر لیتر، زمان شویش ۱۰ دقیقه

### ۳-۵- اثر مقدار جاذب

مقدار جاذب از پارامترهای مهم دیگری است که بر میزان بازداري کاتیون فلزی و پیش تغلیظ آن ها تاثیرگذار است. در غلظت ثابتی از یون های فلزی، هر چه مقدار جاذب بیشتر باشد سطح بزرگتر و سایت های جذب بیشتری در اختیار کاتیون های جذب شونده قرار می گیرد. در مقادیر بسیار کم جاذب، سطح جاذب با کمپلکس های فلزی اشباع می شود و مقادیر اضافی کمپلکس های فلزی، در محلول باقی می ماند [۲۷]. نتایج بدست آمده از بررسی مقدار جاذب در شکل ۷ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، در مقادیر کمتر از ۲۰ میلی گرم، راندمان استخراج به علت ناکافی بودن مقدار جاذب جهت استخراج کامل کمپلکس نیکل پایین است. افت راندمان در مقادیر بالای جاذب هم احتمالاً به علت شویش ناکامل جاذب توسط حلال شوینده می باشد. بنابراین مقدار ۲۰ میلی گرم به عنوان مقدار بهینه برای جاذب انتخاب شد.

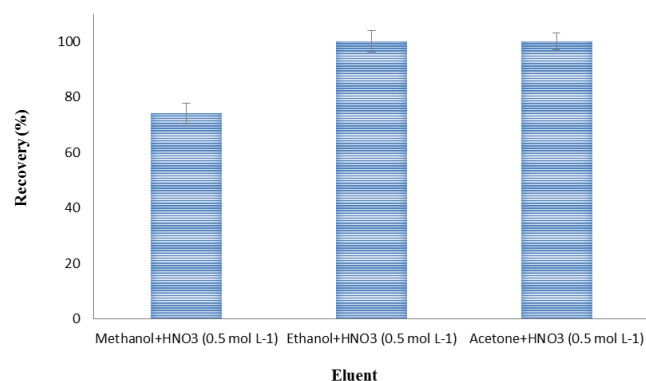




شکل ۷. بررسی اثر مقدار جاذب بر درصد بازیابی یون نیکل، محلول ۰/۵ میلی گرم بر لیتر نیکل،  $8 \times 10^{-4}$  مول بر لیتر لیگاند،  $\text{pH}=9$ ، زمان استخراج ۱۰ دقیقه، شویش توسط ۵ میلی لیتر استن اسید نیتریکی ۰/۵ مول بر لیتر، زمان شویش ۱۰ دقیقه

### ۳-۶- اثر نوع، غلظت و حجم شوینده

در این بخش در ابتدا شوینده مناسب برای شویش یون‌های نیکل جذب شده بر روی جاذب تعیین گردید. یک شوینده مناسب باید قدرت شویش کامل آنالیت جذب شده را داشته باشد [۲۸]. در این تحقیق با توجه به نوع فاز جامد از سه محلول استن اسید نیتریکی ۰/۵ مول بر لیتر، متانول اسید نیتریکی ۰/۵ مول بر لیتر و اتانول اسید نیتریکی ۰/۵ مول بر لیتر جهت مقایسه استفاده شد. نتایج آزمایش در شکل ۸ نشان داده شده است همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد اتانول اسیدی و استن اسیدی ۰/۵ مول بر لیتر بیشترین راندمان استخراج را دارا می‌باشند. از بین این دو حلال، استن اسیدی ۰/۵ مول بر لیتر به علت تکرارپذیری بهتر به عنوان حلال بهینه انتخاب شد.



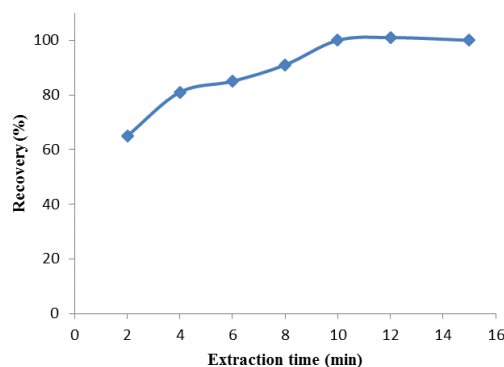
شکل ۸. بررسی اثر نوع و غلظت شوینده بر درصد بازیابی یون نیکل، محلول ۰/۵ میلی گرم بر لیتر نیکل، جاذب ۲۰ میلی گرم،  $8 \times 10^{-4}$  مول بر لیتر لیگاند،  $\text{pH}=9$ ، زمان استخراج ۱۰ دقیقه، شویش توسط ۵ میلی لیتر از محلول شوینده، زمان شویش ۱۰ دقیقه

برای بررسی اثر حجم شویش بر واجذب یون‌های نیکل جذب شده بر روی نانوذرات، حجم‌های مختلفی (۱۰-۱ میلی‌لیتر) از استن اسیدی ۰/۵ مول بر لیتر مورد مطالعه قرار گرفت. بر اساس نتایج به‌دست آمده، راندمان استخراج از ۱ میلی‌لیتر تا ۵

میلی لیتر افزایش یافته و سپس ثابت می ماند. حجم های کمتر از ۵ میلی لیتر جهت شویش کامل آنالیت از روی جاذب کافی نمی باشد. بنابراین ۵ میلی لیتر به عنوان حجم بهینه حلال شوینده انتخاب شد.

### ۷-۳- اثر زمان استخراج

زمان تماس محلول با جاذب از جمله مشخصه های تأثیر گذار بر فرآیند استخراج است. نتایج حاصل از بررسی زمان استخراج در شکل ۹ نشان داده شده است. زمان های بیشتر از ۱۰ دقیقه برای جذب کامل نیکل روی جاذب کافی می باشد. از این رو زمان ۱۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.



شکل ۹. بررسی اثر زمان استخراج بر درصد بازیابی یون نیکل، محلول ۰/۵ میلی گرم بر لیتر نیکل، جاذب ۲۰ میلی گرم،  $10^{-4}$  مول بر لیتر لیگاند،  $pH=9$ ، شویش توسط ۵ میلی لیتر استن اسید نیتریک ۰/۵ مول بر لیتر، زمان شویش ۱۰ دقیقه

### ۸-۳- زمان شویش

جهت بررسی اثر زمان شویش، زمان های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۵ دقیقه مطابق روش ارائه شده در بخش (۲-۵) مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که زمان شویش تأثیر چندانی بر راندمان استخراج ندارد. از این رو زمان ۱۰ دقیقه به عنوان زمان شویش بهینه انتخاب شد.

### ۹-۳- بررسی اثر نمک

در این مرحله با اضافه کردن نمک NaCl تأثیر قدرت یونی (غلظت الکترولیت) بر جذب نیکل روی جاذب  $Fe_3O_4$  اصلاح شده بررسی شد. در این کار غلظت های مختلفی از نمک NaCl (۰-۳۵ درصد وزنی-حجمی) اضافه گردید و استخراج طبق دستور کار بخش ۲-۵ انجام شد. نتایج نشان داد که میزان استخراج در محدوده غلظتی مورد بررسی تقریباً ثابت است و افزودن نمک تا ۳۵ درصد وزنی-حجمی هیچ تأثیری روی جذب ندارد. این امر اثبات می کند که این تکنیک یک روش بسیار مقاوم در برابر غلظت بالای نمک می باشد.

## ۳-۱۰- بررسی حجم حد

به منظور دستیابی به بالاترین مقدار فاکتور پیش تغلیظ نیاز به بررسی اثر حجم نمونه می‌باشد [۲۹]. با ثابت نگه داشتن مقدار میکروگرم یون فلزی مورد مطالعه در حجم‌های مختلف، بیشترین حجم قابل کاربرد بدست می‌آید. برای بررسی این پارامتر، حجم‌های مختلفی (۳۰۰-۲۵ میلی‌لیتر) ۱۲/۵ میکروگرم نیکل در شرایط بهینه استخراج و راندمان استخراج محاسبه گردید. بر اساس نتایج به دست آمده، راندمان استخراج تا حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر ثابت و پس از آن کاهش می‌یابد. بنابراین حجم حد ۱۰۰ میلی‌لیتر می‌باشد و با توجه به حجم شویش (۵ میلی‌لیتر)، فاکتور تغلیظ روش ۲۰ به دست می‌آید.

## ۳-۱۱- بررسی مزاحمت‌های یونی

برای بررسی مزاحمت یون‌های مختلف بر جذب عنصر فلزی، غلظت‌های مختلفی از یون‌های مزاحم به محلول حاوی کاتیون عنصر نیکل اضافه و استخراج مطابق روش ۲-۵ انجام گرفت. نتایج این بررسی در جدول ۱ آورده شده است همان‌طور که دیده می‌شود یون‌های مزاحم بررسی شده در این تحقیق با غلظت‌های نشان داده شده مزاحمت جدی در پیش تغلیظ و اندازه‌گیری عنصر فلزی ذکر شده ایجاد نمی‌کنند. در این استخراج به یونی مزاحم گفته می‌شود که باعث تغییری به اندازه  $\pm 5\%$  در راندمان استخراج شود.

جدول ۱. اثر یون‌های مزاحم بر روی اندازه‌گیری یون نیکل

درصد بازیابی	نسبت یون مزاحم به یون نیکل (وزنی/وزنی)	یون‌های مزاحم
۹۹	۱۰۰۰	$K^+, Na^+, Li^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Br^-, F^-, I^-, Cl^-, NO_3^-, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}$
۹۸	۱۰۰	$PO_4^{3-}, Al^{3+}, Fe^{3+}, HCO_3^-, As^{3+}, Cr(VI)$
۹۹	۸۰	$Pb^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}$
۱۰۰	۵۰	$Cu^{2+}, Fe^{2+}$

شرایط استخراج: محلول ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر نیکل، جاذب ۲۰ میلی‌گرم،  $8 \times 10^{-4}$  مول بر لیتر لیگاند،  $pH=9$ ، زمان استخراج: ۱۰ دقیقه،

شویش توسط ۵ میلی‌لیتر استن اسید نیتریکی ۰/۵ مول بر لیتر، زمان شویش ۱۰ دقیقه

## ۳-۱۲- ارقام شایستگی

در جدول ۲ برخی از پارامترهای تجزیه‌ای روش از قبیل فاکتور تغلیظ، حد تشخیص، انحراف استاندارد نسبی و محدوده خطی ارائه شده است.

جدول ۲. پارامترهای تجزیه‌ای بدست آمده برای استخراج نیکل با جاذب  $Fe_3O_4$  اصلاح شده

پارامترها	مقادیر تجزیه‌ای
محدوده خطی (میکروگرم بر لیتر)	۱-۱۰۰
حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	۰/۳
دقت <sup>a</sup> (%)	۳/۱
فاکتور تغلیظ	۲۰

<sup>a</sup> غلظت نیکل ۵۰ میکروگرم بر لیتر

شرایط استخراج: جاذب ۲۰ میلی گرم،  $8 \times 10^{-4}$  مول بر لیتر لیگاند،  $pH=9$ ، زمان استخراج: ۱۰ دقیقه، شویش توسط ۵ میلی لیتر استن اسید نیتریکی ۰/۵ مول بر لیتر، زمان شویش ۱۰ دقیقه

### ۱۳-۲- اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های حقیقی

#### ۱-۱۳-۲- اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های آبی

جهت تایید صحت روش، قابلیت روش برای اندازه‌گیری عنصر مذکور در نمونه‌های آبی ارزیابی شد. از آنجایی که آنالیز کمی این عنصر در نمونه‌های طبیعی به علت غلظت پایین‌شان دشوار بود لذا صحت روش پیشنهاد شده با افزودن مقدار مشخصی از عنصر مذکور به نمونه‌های طبیعی امتحان شد. نمونه آب‌های طبیعی عبارتند از آب شهر ساری، آب دریای خزر ساحل فرح آباد، آب چشمه کوه‌های لاریجان و آب معدنی با نام تجاری واتا. هر یک از نمونه‌های آب دریا و آب چشمه پس از جمع‌آوری ابتدا بوسیله کاغذ صافی معمولی و فیلترهای سرنگی با قطر منافذ ۰/۴۵ میکرون و به منظور جداسازی ذرات معلق صاف شدند. روش پیش‌تغلیظ پیشنهادی مطابق دستور کار ارائه شده در بخش ۲-۵ جهت اندازه‌گیری عنصر فلزی در نمونه آب‌های طبیعی انجام شد و غلظت آنالیت‌ها نیز بوسیله دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. نتایج بدست آمده از آنالیز نمونه‌های آبی در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به راندمان‌های نسبی بدست آمده روش مورد نظر کارایی مناسبی جهت اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های آبی را دارد.

جدول ۳. نتایج اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های آبی

نمونه	مقدار نیکل (میکروگرم بر لیتر)		راندمان استخراج نسبی (%)
	افزافه شده	اندازه‌گیری شده	
آب شهر	۰/۰	۷/۹	-
	۳۰/۰	۳۷/۳ (۳/۰) <sup>a</sup>	۹۸/۰
	۶۰/۰	۶۷/۵ (۳/۱)	۹۹/۳
آب چشمه	۰/۰	n.d. <sup>b</sup>	-
	۳۰/۰	۲۹/۶ (۳/۳)	۹۸/۶
	۶۰/۰	۵۸/۴ (۳/۲)	۹۷/۳
آب معدنی	۰/۰	n.d.	-
	۳۰/۰	۲۹/۴ (۳/۰)	۹۸/۰
	۶۰/۰	۵۹/۸ (۲/۹)	۹۹/۷
آب دریا	۰/۰	n.d.	-
	۳۰/۰	۳۰/۹ (۳/۵)	۱۰۳/۰
	۶۰/۰	۶۱/۰ (۳/۴)	۱۰۱/۷

RSD:a به ازای سه نمونه تکراری، b: تشخیص داده نشده

شرایط استخراج: جاذب ۲۰ میلی گرم،  $4 \times 10^{-4}$  مول بر لیتر لیگاند،  $\text{pH}=9$ ، زمان استخراج: ۱۰ دقیقه، شویش توسط ۵ میلی لیتر استن اسید نیتریکی

۰/۵ مول بر لیتر، زمان شویش ۱۰ دقیقه

### ۳-۱۳-۲- اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های غذایی

به منظور بررسی توانایی روش مورد نظر برای استفاده در نمونه‌های غذایی، این روش برای جداسازی، پیش تغلیظ و اندازه‌گیری یون نیکل در نمونه‌های اسفناج، کاهو و هویج بکار رفت. نمونه‌های مورد نظر پس از آماده‌سازی مطابق روش ذکر شده در بخش ۲-۴، جهت آنالیز مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین جهت بررسی صحت روش مقادیر مختلف نیکل به نمونه‌ها اضافه گردید و استخراج تحت شرایط بهینه انجام شد نتایج در جدول ۴ آمده است. مقادیر راندمان نسبی بدست آمده نشان می‌دهد که این روش به طور موفقیت‌آمیزی جهت استخراج نیکل در نمونه‌های غذایی مختلف قابل استفاده است.

جدول ۴. نتایج اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های غذایی

نمونه	مقدار نیکل (میکروگرم بر گرم)		درصد بازیابی
	اضافه شده	اندازه‌گیری شده	
اسفناج	۰/۰۰	۰/۰۷	—
	۱/۰	۱/۰۵(۳/۲) <sup>a</sup>	۹۸/۰
	۲/۰	۲/۰۶(۳/۱)	۹۹/۵
کاهو	۰/۰۰	n.d. <sup>b</sup>	—
	۱/۰	۰/۹۶(۳/۵)	۹۶/۰
	۲/۰	۱/۹۷(۳/۳)	۹۸/۵
هویج	۰/۰۰	n.d.	—
	۱/۰	۰/۹۹(۳/۱)	۹۹/۰
	۲/۰	۱/۹۶(۳/۰)	۹۸/۰

RSD: به ازای سه نمونه تکراری، a: b: تشخیص داده نشده

شرایط استخراج: جاذب ۲۰ میلی گرم،  $8 \times 10^{-4}$  مول بر لیتر لیگاند،  $\text{pH}=9$ ، زمان استخراج: ۱۰ دقیقه، شویش توسط ۵ میلی لیتر استن اسید نیتریکی

۰/۵ مول بر لیتر، زمان شویش ۱۰ دقیقه

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق جاذب نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  اصلاح‌شده با CTAB با موفقیت سنتز شد. از نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  اصلاح‌شده با CTAB به همراه لیگاند  $\alpha$ -فوریل دی‌اکسیم، جهت پیش‌تغلیظ و تعیین فلز نیکل در نمونه‌های آبی و غذایی به روش SPE استفاده شد. در جدول ۵ ارقام شایستگی روش پیشنهادی با سایر روش‌های پیش‌تغلیظ مقایسه شده است. این جدول بیانگر این موضوع می‌باشد که روش پیشنهادی در بسیاری از پارامترها نسبت به سایر روش‌ها برتری دارد. از سایر مزایای این روش می‌توان به سرعت و هزینه پائین آن، حساسیت و گزینش‌پذیری جاذب و راحتی سنتز آن اشاره کرد.

جدول ۵. مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش‌های پیش‌تغلیظ برای نیکل

روش	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	انحراف استاندارد نسبی (%)	محدوده خطی (میکروگرم بر لیتر)	فاکتور پیش‌تغلیظ	حجم نمونه (میلی لیتر)	مرجع
Online-SPE-FAAS	۴/۱	۶/۳	۱۳/۶-۲۳۰	۲۰/۹	۲۰	30
CPE-FAAS	۲/۷	۱/۸	۱۰-۴۰۰	۱۹	۲۵	31
CPE-ICP-OES	۶/۳	۲/۶	۵۰-۲۵۰۰	۹/۷۹	۱۵	32
CPE-spectrophotometry	۱۰	۳/۶	۲۰-۵۰۰	۱۰	۱۰	33
SPE-FAAS	۰/۷۵	۰/۹	۱۷-۸۵۰	۳۳۰	۱۶۵۰	34
Coprecipitation-FAAS	۱/۴	-	-	۱۲۰	۶۰۰	39
Coprecipitation-FAAS	۱/۹	۲/۷	-	۳۰	۱۵۰	36
Online-SPE-FAAS	۱/۱	۰/۹	۵-۲۵۰	۳۰	۷	37
SPE-FAAS	۰/۳	۱/۳	۱-۱۰۰	۲۰	۱۰۰	تحقیق حاضر

## ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه پیام نور صمیمانه تشکر می‌نمایند.

## ۶- مراجع

- [1] M.N.V. Prasad, *Heavy metal stress in plants: from biomolecules to ecosystems*, Springer-Verlag, New York, 2004.
- [2] G. F. Nordberg, B. A. Fowler, M. Nordberg, L. T. Friberg (Eds.), *Handbook on the Toxicology of Metals*, 3rd ed. Academic Press Inc., Waltham, MA, USA, 2007.
- [3] J. A. Nunes, B. L. Batista, J. L. Rodrigues, N. M. Caldas, J. A. Neto, F. Jr. Barbosa, *J. Toxicol. Environ. Health A*, 73 (2010) 878.
- [4] M. Hiraide, J. I. Wasawa, H. Kawaguchi, *Talanta*, **44** (1994) 231.
- [5] M. Feuerstein, G. Schlemmer, *Atom Spect.*, **20** (1999) 149.
- [6] C. R. Lan, M. H. Yang, *Anal. Chim. Acta*, **287** (1994) 111.
- [7] D. Afzali, N. Jandaghi, M. A. Taher, *J. Chil. Chem. Soc.*, **56** (2011) 591.
- [8] N. Pourreza, J. Zolgharnein, A. R. Kiasat, T. Dastyar, *Talanta*, **81** (2010) 773.
- [9] K. Rezaei, H. Nedjate, *Hydrometallurgy*, **68** (2003) 11.
- [10] M. I. Leong, S. D. Huang, *J. Chromatogr. A*, **1211** (2008) 8-12.
- [11] A. Afkhami, M. Bahram, *Microchim. Acta*, **155** (2006) 403.
- [12] T. Madrakian, M. Alizolfigol, F. Abolghazi, *J. Serbian Chem. Soc.*, **75** (2010) 669.
- [13] S. Ozcan, N. Satiroglu, M. Soylyak, *J. Food Chem. Toxicol.*, **48** (2010) 2401.
- [14] H. Shir Khanloo, H. Zavvar Mousavi, A. Rouhollahi, *J. Serbian Chem. Soc.*, **76** (2011) 1583.
- [15] Y. M. Hao, M. Chen, Z. B. Hu, *J. Hazard. Mater.*, **184** (2010) 392.
- [16] S. H. Huang, D. H. Chen, *J. Hazard. Mater.*, **163** (2009) 174.
- [17] A. Z. M. Badruddoza, A. S. H. Tay, P. Y. Tan, K. Hidajat, M. S. Uddin, *J. Hazard. Mater.*, 185 (2011) 1177.
- [18] A. Afkhami, R. Moosavi, T. Madrakian, *Talanta*, 82 (2010) 785.
- [19] H. Tavallali, *Int. J. Chem. Tech. Res.*, 3 (2011) 1641.
- [20] T. Madrakian, Abbas Afkhami, Mohammad Rahimi, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, DOI 10.1007/s10967-011-1453-8.
- [21] A. E. Karatapanis, Y. Fiamegos, C. D. Stalikas, *Talanta*, 84 (2011) 834.
- [22] M. Faraji, Y. Yamini, A. Saleh, M. Rezaee, M. Ghambarian, R. Hassani, *Anal. Chim. Acta*, 659 (2010) 172.
- [23] C. Ricordi, D. W. Gray, B. J. Hering, D. B. Kaufman, G. L. Warnock, N. M. Kneteman, S. P. Lake, N. J. London, C. Socci, R. Alejandro, *Acta Diabetol. Lat.*, **27** (1990) 185.
- [24] H. Parham, B. Zargar, M. Rezazadeh, *Mater. Sci. Eng. C*, **32** (2012) 2109.

- [25] S. Baytak, *Acta Chim. Slov.*, **54** (2007) 385.
- [26] F. Keyhanian, Sh. Shariati, M. Faraji, M. Hesabi, *Arabian J. Chem.*, 2011, in press.
- [27] M. E. Mahmoud, *Talanta*, **45** (1997) 309.
- [28] Q. Zhou, Y. Ding, J. Xiao, *Anal. Bioanal. Chem.*, **385** (2006) 1520.
- [29] B. Chen, C. Hu, J. Shao, D. Li, *J. Hazard. Mater.*, **164** (2009) 923.
- [30] R. S. Amais, J. S. Ribeiro, M. G. Segatelli, I. V. P. Yoshida, P. O. Luccas, C. R. T. Tarley, *Sep. Purif. Technol.*, **58** (2007) 122.
- [31] M. J. Schick, (Ed.) *Non-ionic Surfactants*, Marcel Dekker, New York, 1987.
- [32] C. A. Sahin, M. Efecinar, N. Satiroglu, *J. Hazard. Mater.*, **176** (2010) 672.
- [33] E. L. Silva, P. D. Santos Roldan, M. F. Giné, *J. Hazard. Mater.*, **171** (2009) 1133.
- [34] J. A. Dean, T. C. Rains, *Flame emission and atomic absorption spectrometry*, Marcel Dekker, New York, 1975.
- [35] M. Ghaedi, F. Ahmadi, M. Soylak, *J. Hazard. Mater.*, **147** (2007) 226.
- [36] U. Divrikli, A. A. Kartal, M. Soylak, L. Elci, *J. Hazard. Mater.*, **145** (2007) 459.
- [37] Sh. Dadfarnia, A. M. Haji Shabani, M. Shirani Bidabadi, A. A. Jafari, *J. Hazard. Mater.*, **173** (2010) 534.
- [38] M. Soylak, A. Aydin, *Food Chem. Toxicol.*, **49** (2011) 1242.
- [39] H. Chen, J. Jin, Y. Wang, *Anal. Chim. Acta*, **353** (1997) 181.