

# سنتز نانولوله های کربنی مغناطیسی اصلاح شده به عنوان یک جاذب سبز برای استخراج و پیش تغلیظ تالیم از نمونه های حقیقی و اندازه گیری توسط دستگاه جذب

## اتمی کوره گرافیتی

مریم دهقانی سلطانی<sup>۱\*</sup>، محمدعلی طاهر<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۹/۱۵ تاریخ تصحیح: ۹۴/۱۱/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۲/۱۰

### چکیده

نانولوله های کربنی مغناطیسی اصلاح شده با لیگاند، دای سایکلو هگزایل-۱۸-کرون-۶ (Dicyclohexyl-18-crown-6) برای پیش تغلیظ گزینش پذیر مقادیر بسیار کم یون تالیم تهیه گردید. pH بهینه برای بیشترین جذب بین ۷-۶ بدست آمد. بیشترین ظرفیت جذب برای تالیم ۳۹/۵ میلی گرم تالیم، به ازای هر گرم جاذب و همچنین حد نهایی رقت ۴۰۰ بدست آمد. حد تشخیص روش ۴/۶۷ نانوگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی روش ۲/۹±٪ به دست آمد. همچنین گستره خطی غلظت بین ۰/۶۶۸-۰/۲۴ میکروگرم بر لیتر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۸ تعیین شد. در این مطالعه تکنیک آنالیزی FT-IR و تصویر SEM بر روی نانوذرات به منظور بررسی دقیق انجام شد. این روش ساده، گزینش پذیر و حساس است و برای تعیین تالیم در نمونه های مختلف کاربرد دارد.

واژگان کلیدی: نانولوله های کربنی، نانوذرات مغناطیسی، استخراج فاز جامد مغناطیسی، تالیم

### ۱- مقدمه

تالیم یکی از عناصر شیمیایی با نشانه Tl، دارای عدد اتمی ۸۱ و همچنین وزن اتمی ۲۰۴/۳۸ است. نمک های تالیم در پوسته ی زمین معمولاً در گستره غلظتی ۰/۳ تا ۰/۶ میلی گرم بر کیلوگرم یافت می شوند. منابع تجاری تالیم، سنگ های معدنی مس، قلع، روی و دیگر سنگ های سولفید می باشند [۱]. از دیدگاه زیستی، ترکیبات تک والانس تالیم نظیر تالیم سولفات، نیترات، استات و کربنات بسیار سمی هستند و به راحتی از طریق پوست جذب بدن می شوند. دز کشنده تالیم در انسان ۸-۱۲ میکروگرم بر گرم است. علاوه بر این، تالیم می تواند جایگزین در فعال سازی بعضی از آنزیم ها مثل آدنوزین تری فسفات<sup>۱</sup> شود. تالیم همچنین می تواند باعث تخریب میتوکندری سلول گردد. سمیت تالیم برای بیوسفر حتی از عناصر Hg، Cd، Pb و Cu هم بیش تر است [۲،۳].

نانولوله های کربنی به دو دسته ی کلی نانولوله های کربنی تک دیواره<sup>۱</sup> و نانولوله های کربنی چنددیواره<sup>۲</sup> تقسیم می شوند. در دسته ی اول، نانولوله ها فقط شامل یک صفحه ی گرافیت پیچیده شده هستند. به همین دلیل، به این نانولوله ها، نانولوله های کربنی تک دیواره گفته می شود. قطر این دسته از نانولوله ها، از یک تا چندین نانومتر گزارش شده است. انواع مختلفی از نانولوله های کربنی تک دیواره وجود دارد. ورقه های گرافیتی را می توان به روش های مختلفی لوله کرد، در نتیجه، انواع نانولوله های تک دیواره ی زیگزآگ<sup>۳</sup>، صندلی راحتی<sup>۴</sup> و کایرال<sup>۵</sup> به وجود می آیند. در نانولوله های کربنی چنددیواره، نانولوله ها حاوی چندین تک صفحه ی گرافن لوله شده ی متحدالمرکز هستند [۴].

ویژگی های منحصر به فردی که نانو مواد از خود نشان می دهند و از طرف دیگر تنوع نانو مواد موجب گردیده است تا تمایل به سنتز نانو مواد افزایش یابد. از این جمله نانوذرات می توان به نانوذرات اکسید روی و نانوذرات اکسید کادمیم اشاره نمود که به روش رسوبدهی مستقیم سنتز و شناسایی شده اند [۵ و ۶]. روش همرسوبی یکی از قدیمی ترین و پرکاربرد ترین روش های ساخت نانو ذرات است که اولین بار جهت سنتز نانوذرات مگنتیت استفاده شد. مزیت این روش ارزان بودن و وقت گیر نبودن آن است و همچنین می توان در حجم کم واکنش، مقدار زیادی نانو ذره ساخت. در این روش یون های Fe(II) و Fe(III) در حضور OH<sup>-</sup> رسوب داده می شوند [۷].

برای بدست آوردن محصولی بدون ناخالصی باید نسبت یون های Fe(II) به Fe(III) به صورت ۱ به ۲ باشد. مهم ترین عاملی که نسبت ایده آل ذکر شده را به هم می زند اکسیژن است که Fe(II) را اکسید کرده به Fe(III) تبدیل می کند و ناخالصی هایی مثل ماگنتیت<sup>۶</sup> و ژئوتایت<sup>۷</sup> را به وجود می آورد. ماگنتیت از نظر خواص مغناطیسی به مگنتیت نزدیک است و بنابراین خواص مغناطیسی محصول را زیاد نمی کند اما ژئوتایت یک ماده غیرمغناطیسی است و باعث تضعیف خواص مغناطیسی محصول نهایی می شود [۸]. بنابراین برای بدست آوردن محصول نسبتا خالص، باید در تمام مراحل سنتز، عامل اکسیژن را حذف کرد. یکی از راههای جلوگیری از رسیدن اکسیژن به یون های Fe(II) انجام عمل سنتز تحت گاز بی اثر نیتروژن است [۹].

در سال های اخیر، استخراج فاز جامد مغناطیسی<sup>۸</sup> توجه زیادی به خود جلب کرده است. این روش شکلی جدید از روش استخراج بر پایه ی استفاده از جاذب های مغناطیسی یا قابل مغناطیس شدن است که می توانند به صورتی یکنواخت در محلول نمونه پراکنده شوند. بنابراین می تواند سطح تماس بزرگی بین نمونه و فاز استخراج کننده را برای دستیابی برای

<sup>1</sup> Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs)

<sup>2</sup> Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)

<sup>3</sup> Zigzag

<sup>4</sup> Armchair

<sup>5</sup> Chiral

<sup>6</sup> Magenetite

<sup>7</sup> Geotite

<sup>8</sup> Magnetic Solid Phase Extraction (MSPE)

انتقال سریع به دست آورد. این ویژگی برای دست یابی به تعادل استخراج در یک زمان کوتاه مطلوب است. علاوه بر این جاذب های مغناطیسی را می توان به صورت معکوس جمع کرد و با اعمال یک میدان مغناطیسی مناسب بازیافت و بنابراین امکان جداسازی تسهیل می گردد [۱۰].

## ۲- روش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاهها

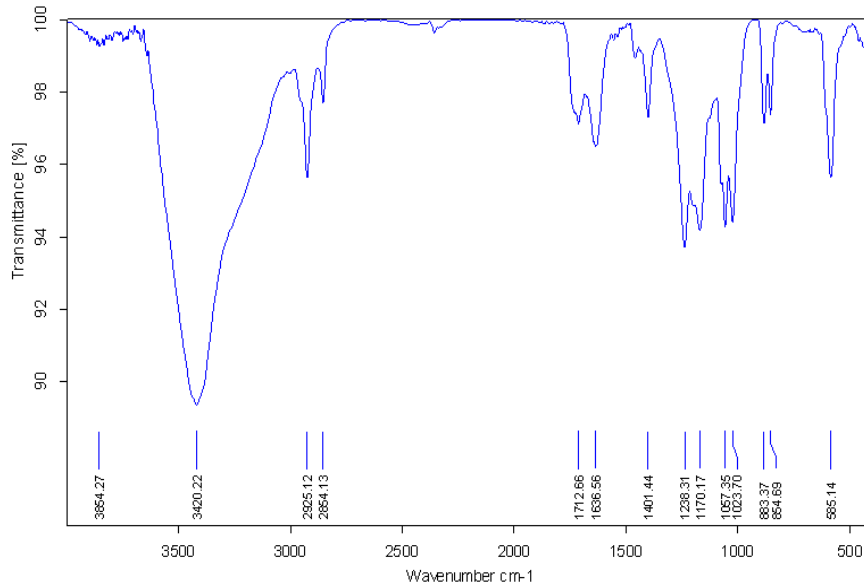
تمام اندازه گیری ها توسط دستگاه جذب اتمی کوره گرافیتی واریان مدل AA ۲۲۰ همراه با نمونه بردار خودکار انجام شد. لامپ کاند توخالی تالییم ساخت واریان به عنوان چشمه تابش مورد استفاده قرار گرفت. از یک کامپیوتر PC برای ثبت علامت های جذبی و از لوله گرافیتی استاندارد با پوشش پیرولیتیکی استفاده شد. طیف سنج Tensor-27 ساخت کشور آلمان جهت ثبت طیف FT-IR. میکروسکوپ روبش الکترونی مدل AIS2100 ساخت کشور کره جنوبی جهت ثبت تصویر الکترونی. pH متر دیجیتالی، مدل ۸۲۷ متروم<sup>۱</sup> با الکتروود ترکیبی کالومل شیشه، ساخت کشور سوئیس. همزن مغناطیسی مدل RH B-KT/C ساخت کشور آلمان. ترازوی دیجیتالی با دقت ۴-۱۰ گرم، مدل AEU-210 ساخت شرکت شیمادزو کشور ژاپن. آهنربای نئودیمیوم دارای قدرت ۶۰۰۰ گوس. محلول استاندارد  $10 \text{ mg L}^{-1}$  / ۱۰۰۰ تا لیم (III) که محلول های مورد نیاز از رقیق کردن این محلول استاندارد به صورت روزانه تهیه شدند. نانولوله های کربنی چند دیواره با درجه خلوص ۹۵٪ با قطر بیرونی متوسط ۲۰-۳۰ nm، طول ۱۰-۱۰۰  $\mu\text{m}$ ، تعداد دیواره های ۳-۱۵ و مساحت سطح  $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  خریداری شده از شرکت مرک کشور آلمان.  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  با درجه خلوص ۹۹٪ خریداری شده از شرکت مرک کشور آلمان.  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  با درجه خلوص ۹۹٪ خریداری شده از شرکت مرک کشور آلمان.

### ۲-۲- آماده سازی نانولوله های کربنی

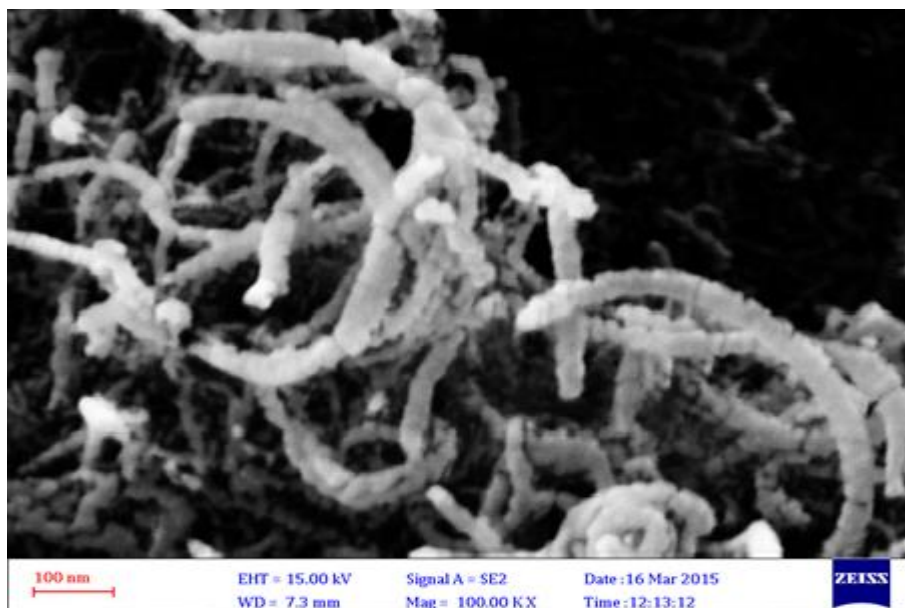
نانولوله های کربنی چنددیواره، تقریباً به مدت ۴۰ دقیقه در دمای ۴۰۰ درجه ی سانتی گراد در کوره حرارت داده شدند تا کربن بی شکل آن ها جدا شود. در مرحله ی بعد، عمل رفلکس به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه ی سانتی گراد با حضور نیتریک اسید غلیظ انجام شد [۱۱]. در نتیجه، نانولوله های کربنی اکسید و سرهای بسته ی آنها باز می شوند. به این وسیله، سطح ویژه ی نانولوله ها افزایش یافته و قدرت جذب آنها برای مواد، افزایش می یابد. نیتریک اسید اضافی با مقدار کافی آب مقطر از سطح نانولوله ها شسته و پس از آن، نانولوله ها در آون به مدت ۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد خشک و در ظرف های دربسته نگه داری شدند.

<sup>۱</sup> Metrohm

طیف سنجی FT-IR نانولوله های کربنی اکسید شده مورد بررسی قرار گرفت. حرکات کششی متقارن و پادمقارن C-H در فرکانس های  $2825/12\text{ cm}^{-1}$  و  $2854/13\text{ cm}^{-1}$  و پیوند C=C در فرکانس  $1636/56\text{ cm}^{-1}$  موجود در نانولوله های اکسید شده قابل مشاهده است. پیک پهن مربوط به حرکات کششی O-H در فرکانس  $3420/22\text{ cm}^{-1}$  و پیک C=O در فرکانس  $1712/66\text{ cm}^{-1}$  که مربوط به گروه کربونیل می باشد اکسید شدن نانولوله ها را مورد تایید قرار داده است. در شکل ۱ طیف FTIR و در شکل ۲ تصویر SEM نانولوله های کربنی اکسید شده نشان داده شده است.



شکل ۱- طیف FT-IR نانولوله های کربنی اکسید شده

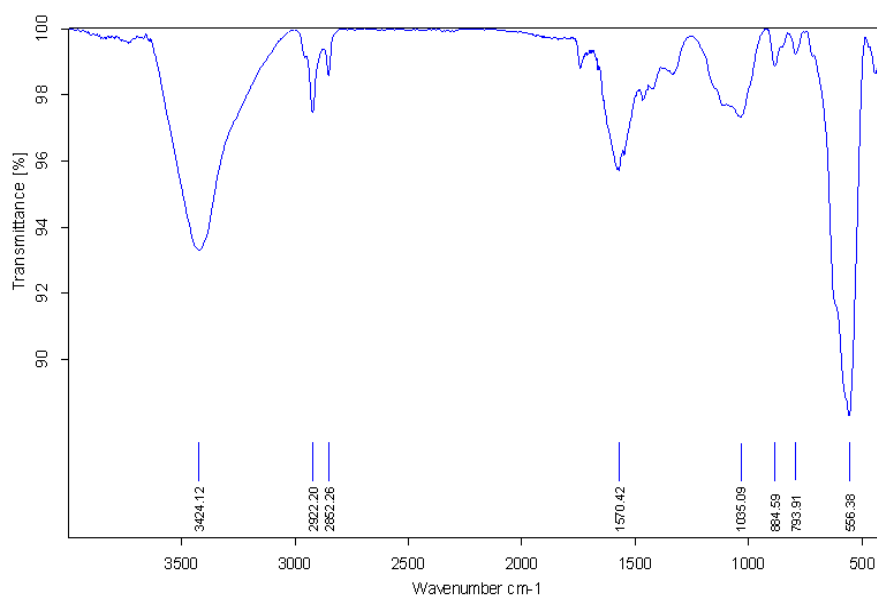


شکل ۲- تصویر SEM نانولوله های کربنی اکسید شده

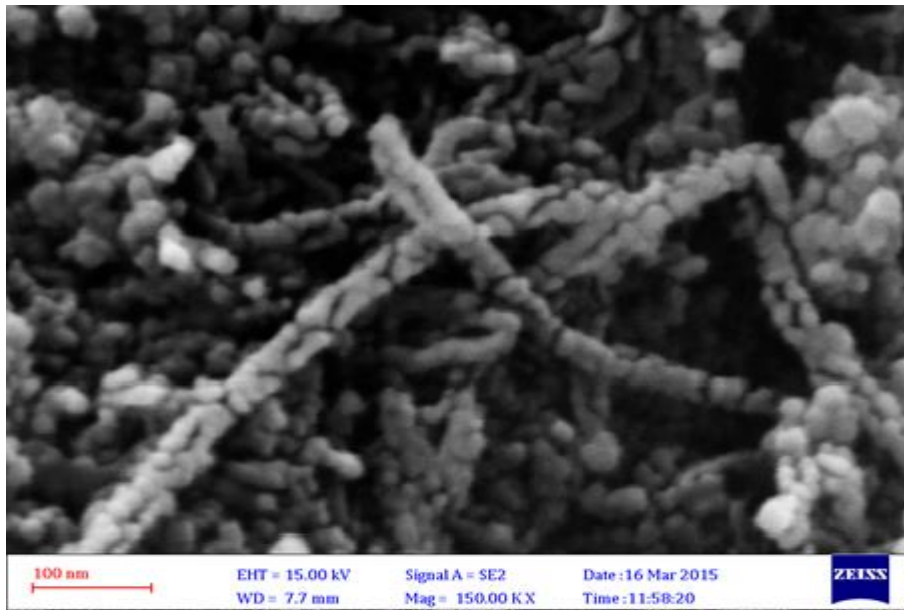
## ۲-۳- سنتز نانولوله های کربنی مغناطیسی

برای تهیه نانولوله های مغناطیسی، مقدار ۱/۴۹ گرم از  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و ۰/۷۶ گرم  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  در شیشه ساعت توزین شد و به یک بشر ۲۰۰ میلی لیتری حاوی ۱۵۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر منتقل گردید. سپس عمل انحلال زیر گاز  $\text{N}_2$  درون بشر و در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد انجام شد. پس از آن مقدار ۰/۵ گرم از نانولوله های اکسید شده به درون بشر تحت همزن مکانیکی و فراصوت وارد گردید. این عمل به مدت زمان ۱۰ دقیقه انجام شد تا ایجاد یک سوسپانسیون گردد. سپس مقدار ۳۰ میلی لیتر از سدیم هیدروکسید با غلظت ۲ مول بر لیتر به ظرف نمونه به صورت قطره قطره منتقل شد تا زمانی که pH محلول ۱۰/۵ گردید. پس از آن برای رشد کریستال ها واکنش در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد برای مدت زمان ۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی انجام شد. بعد از طی این مراحل، نانولوله های مغناطیس شده سنتز شده توسط یک آهنربا جمع آوری شدند، به این ترتیب که آهنربا خارج از بشر و به ته آن مماس شده نانولوله های کربنی مغناطیس شده از درون محلول به کف ظرف مهاجرت کرده و جذب آن شدند. سپس با سر ریز شدن محلول درون بشر، ذرات رسوب به راحتی جداسازی شدند. در ادامه، به منظور تعدیل اثرات بازی ناشی از سدیم هیدروکسید، شستشوی رسوب با آب دو بار تقطیر به دفعات انجام شد. سپس این رسوبات برای مدت ۳ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد در آن خشک شدند [۱۲].

طیف سنجی FT-IR نانولوله های کربنی مغناطیس شده مورد بررسی قرار گرفت. پیک  $\text{C}=\text{O}$  در فرکانس  $1750/42 \text{ cm}^{-1}$ ، پیک  $\text{O}-\text{H}$  در فرکانس  $3424/12 \text{ cm}^{-1}$  و پیک شارپ  $\text{Fe}-\text{O}$  در فرکانس  $566/36 \text{ cm}^{-1}$  مغناطیس شدن نانولوله های اصلاح شده را مورد تایید قرار داد. در شکل ۳ طیف FTIR و در شکل ۴ تصویر SEM نانولوله های کربنی مغناطیس شده نشان داده شده است.



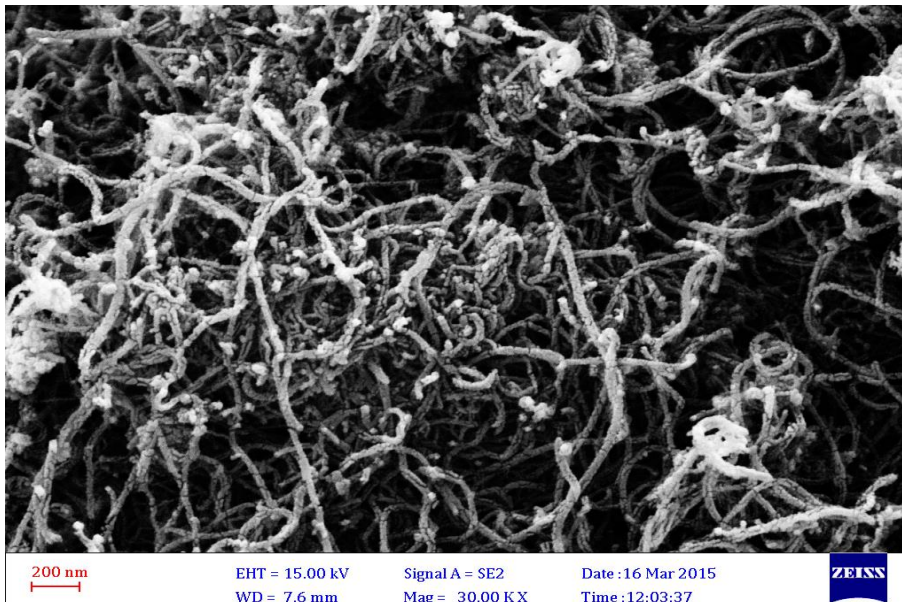
شکل ۳- طیف FT-IR نانولوله های کربنی مغناطیس شده



شکل ۴- تصویر SEM نانولوله های کربنی مغناطیس شده

#### ۴-۲- سنتز نانولوله های کربنی مغناطیسی اصلاح شده با لیگاند گزینش پذیر

در این مرحله مقدار ۲/۵ گرم از این نانولوله های مغناطیس شده در درون ۵۰/۰ میلی لیتر محلول ۰.۲٪ وزنی-حجمی از عامل تشکیل دهنده کمپلکس ریخته شده و این سوسپانسیون به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. سپس صاف شده و نانولوله های مغناطیسی اصلاح شده با لیگاند در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد در آون خشک شدند. این نانولوله های مغناطیسی اصلاح شده با لیگاند مناسب به عنوان جاذب برای اندازه گیری تالیم مورد استفاده قرار گرفتند.



شکل ۵- تصویر SEM نانولوله های کربنی مغناطیسی اصلاح شده با لیگاند

## ۲-۵- روش استخراج تالیم با نانولوله های کربنی مغناطیسی اصلاح شده با لیگاند

۵۰/۰ میلی لیتر از محلول نمونه حاوی ۵/۰ نانوگرم تالیم برداشته و pH آن را با بافر فسفات در حدود ۶/۵ تنظیم و ۳۰ میلی گرم نانولوله های کربنی مغناطیسی اصلاح شده با لیگاند گزینش پذیر به محلول مورد نظر اضافه گردید. بشر در دمای اتاق بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد و همزن با حداکثر سرعت شروع به کار کرد. عمل جذب برای مدت زمان ۱۵ دقیقه انجام شد. پس از اتمام این مرحله، جاذب که حامل آنالیت بود توسط آهنربای مماس شده بر دیواره خارجی ته بشر مهار شد. سپس، ۲/۰ میلی لیتر محلول هیدروکلریک اسید ۱ مول بر لیتر، به عنوان شوینده اضافه گردید. سوسپانسیون حاصل به مدت ۱۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۷۵۰ rpm همزده شد. بعد از اتمام زمان واجذب آنالیت، با کنترل جاذب توسط آهنربا، محلول واجذب به یک ظرف نمونه تمیز و کاملاً خشک منتقل شد، و شدت جذب محلول شوینده بوسیله دستگاه جذب اتمی اندازه گیری گردید.

## ۲-۶- آماده سازی نمونه های حقیقی

### ۲-۶-۱- نمونه آب

به منظور استخراج و اندازه گیری یون های تالیم در نمونه های آب، سه نمونه آب (آب آشامیدنی شهر کرمان، آب چاه دانشگاه شهید باهنر کرمان و فاضلاب یکی از کارخانجات صنعتی کرمان) انتخاب شدند. ابتدا نمونه ها به منظور خروج ذرات معلق، صاف شده و سپس مطابق روش پیشنهادی (۲-۵) تغلیظ و اندازه گیری شدند. به منظور بررسی اعتبار و قابلیت کاربرد روش فوق برای نمونه ی آب، مقادیر مشخصی از محلول استاندارد تالیم به نمونه های آب اضافه و روش پیشنهادی (۲-۵) تکرار گردید.

### ۲-۶-۲- نمونه مو

نمونه ی موی انسان به مدت ۴۰ دقیقه در استون غوطه ور، با آب شسته و سپس در آون خشک شد. ۰/۵ گرم از نمونه وزن شده توسط ۲۰/۰ میلی لیتر مخلوط پرکلریک اسید و نیتریک اسید (با نسبت حجمی ۸:۱) هضم و سپس تبخیر شد. در نهایت ۱۰ قطره از سولفوریک اسید (با نسبت حجمی ۱:۱) به آن اضافه شده [۱۳]، محلول به یک بالن حجمی ۱۰۰/۰ میلی لیتری منتقل و با آب بدون یون تا خط نشان، به حجم رسانده شد. سپس حجم معینی از محلول بدست آمده برداشته شده و جهت تعیین مقدار یون های تالیم با روش پیشنهادی (۲-۵) به کار گرفته شد.

## ۲-۷-۲- بررسی و بهینه سازی عوامل موثر بر فرآیند استخراج

استخراج مستلزم استفاده از شرایطی است که بیشترین درصد بازیابی را امکان پذیر سازد. لذا، در کار حاضر پارامترهای متعددی مورد بررسی قرار گرفت. هدف از بهینه سازی این پارامترها، حصول بهترین شرایط کاری است که براساس آن حساسیت اندازه گیری و راندمان استخراج افزایش یابد، حد تشخیص روش بهبود پیدا کرده و تا حد امکان کم شود.

### ۲-۷-۲-۱- بررسی اثر pH بر استخراج

میل ترکیبی ذرات جاذب بستگی زیادی به pH محیط دارد. جهت بررسی اثر pH بر بازیابی یون های تالیم، با محلول بافر در pH های مختلف، فرآیند استخراج و بازیابی یون های تالیم طبق روش فوق انجام شد. نتایج نشان داد که استخراج و بازیابی یون تالیم بستگی به pH ای دارد، که در آن تشکیل کمپلکس اتفاق می افتد، لذا ۶-۷-۸ pH برای بررسی های بعدی انتخاب گردید.

### ۲-۷-۲-۲- بررسی اثر نوع و غلظت اسید شوینده

انتخاب یک شوینده مناسب در عملکرد تجزیه ای فرآیند استخراج فاز جامد مغناطیسی از اهمیت بالایی برخوردار می باشد. به منظور انتخاب یک شوینده مناسب، ۵۰ میلی لیتر محلول نمونه حاوی ۵/۰ نانوگرم تالیم برداشته، ۳۰ میلی گرم از جاذب مغناطیسی در آن ریخته در pH حدود ۶/۵ تنظیم شد. به منظور مطالعه فرایند واجذب، ۲/۰ میلی لیتر از شوینده های مختلف و در سطوح غلظتی متفاوت انتخاب و توانایی واجذب گونه مورد نظر مورد بررسی قرار گرفت. در میان اسیدهای انتخابی، شویش سریع و کمی بوسیله محلول هیدروکلریک اسید با غلظت ۱ مول بر لیتر بدست آمد.

### ۲-۷-۲-۳- بررسی اثر حجم شوینده

حجم شوینده عامل مهمی در تعیین فاکتور پیش تغلیظ روش می باشد. به منظور بررسی اثر حجم شوینده بر واجذبی یون های سرب از ذرات پلیمر قالب یونی، ۵۰ میلی لیتر محلول نمونه حاوی ۵/۰ نانوگرم تالیم تهیه و ۳۰ میلی گرم از جاذب به محلول اضافه گردید. pH این محلول حدود ۶/۵ تنظیم شد در ادامه نیز به منظور مطالعه شویش یون های تالیم، حجم های مختلفی از محلول هیدروکلریک اسید با غلظت ۱ مول بر لیتر به کار گرفته شد و مقدار تالیم آن تعیین گردید نتایج نشان داد که حجم ۲/۰ میلی لیتر حجم بهینه می باشد.

### ۲-۷-۲-۴- بررسی اثر زمان بر فرآیند جذب

فرآیند جذب طبق روش پیشنهادی فوق در گستره زمانی ۲۰-۲ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده و انجام شد. براساس نتایج بدست آمده مدت زمان هم خوردن ۱۵ دقیقه برای آزمایشات بعدی استفاده گردید.



## ۲-۷-۵- بررسی اثر زمان بر فرآیند واجذبی

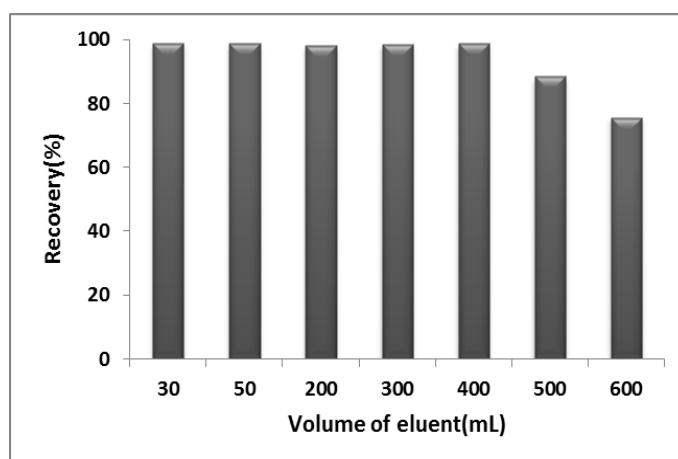
به منظور بررسی زمان واجذب نیز مطابق روش پیشنهادی ذکر شده عمل گردید. همچنین یون های تالییم جذب شده بر روی جاذب مغناطیسی توسط هیدروکلریک اسید ۱ مول بر لیتر در زمان های مختلف همزدن (۱۵-۰/۵ دقیقه) واجذب شده و یون های تالییم در مدت زمان کوتاه ۱۰ دقیقه شسته شدند.

## ۲-۷-۶- بررسی مقدار جاذب

مقدار جاذب مورد استفاده در عمل استخراج، نیز در این کار مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی پارامتر مقدار جاذب، مقادیر ۰/۰۶-۰/۱-۰/۳ گرم جاذب در نظر گرفته شد و عمل استخراج طبق بخش ۲-۵ انجام شد. طبق نتایج بدست آمده، با بیش از ۰/۳ گرم از جاذب، استخراج کامل می باشد و در کارهای بعدی از ۰/۳ گرم از جاذب استفاده شد.

## ۲-۷-۷- تعیین حد نهایی رقت

منظور از حد نهایی رقت، بیشترین حجمی از نمونه است، که بتوان مقدار معینی از آنالیت را بطور کمی از آن استخراج و بازیافت نمود. به منظور تعیین حجمی که در آن یون های سرب با سطح قابل قبولی تغلیظ شوند، حجم های مختلفی از محلول های حاوی آنالیت تهیه و مطابق روش پیشنهادی (بخش ۲-۵) استخراج و پیش تغلیظ انجام شد. در نهایت حجم ۴۰۰ میلی لیتر به عنوان حد نهایی رقت تعیین گردید. با در نظر گرفتن حجم نهایی محلول شوینده (۲/۰ میلی لیتر) می توان ضریب پیش تغلیظ ۲۰۰ را برای یون تالییم محاسبه کرد. در این کار حجم نمونه ۵۰ mL برای بهینه سازی فاکتورهای دیگر استفاده شد.



شکل ۵- تأثیر حجم نمونه بر بازیابی یون تالییم

## ۲-۷-۸- ظرفیت جذب

ظرفیت جذب یک فاکتور مهم جهت ارزیابی یک جاذب می باشد. به منظور تعیین ظرفیت جذب ۱/۰ g از جاذب مغناطیسی ساخته شده، ۵۰ میلی لیتر محلول حاوی غلظت های مختلفی از یون تالییم در pH ~۶/۵ تهیه و در مجاورت ۳۰

میلی گرم نانو جاذب مغناطیسی مورد نظر قرار داده شد. بعد از فرآیند جذب، به جای شستشوی جاذب مغناطیسی و اندازه گیری مقدار جذب آن، جذب محلول بالای ظرف نمونه اندازه گیری و از روی آن، غلظت تعادلی یون تالییم درون محلول محاسبه شد. در نهایت بر اساس مقدار کل یون تالییم و مقدار یون موجود در محلول، مقدار یون تالییم جذب شده بر روی ذرات جاذب مغناطیسی تعیین گردید. با افزایش غلظت تالییم در محلول اولیه، مقدار جذب یون های تالییم در واحد جرم جاذب مغناطیسی شده نیز افزایش می یابد تا جایی که به حالت اشباع می رسد که نشان دهنده ظرفیت جذب جاذب است. بیشترین ظرفیت جذب جاذب مغناطیسی ساخته شده برای یون تالییم  $39/5$  میلی گرم تالییم بر گرم جاذب بدست آمد.

## ۲-۸-۱-ارقام شایستگی روش

در بررسی هر روش تجزیه ای، معیارهای شایستگی روش از اهمیت زیادی برخوردار می باشند. گستره خطی منحنی درجه بندی، حدتشخیص، تکرارپذیری و گزینش پذیری از جمله معیارهای شایستگی یک روش می باشند. روش های تجزیه ای بایستی تکرارپذیر بوده، گستره خطی زیاد و حدتشخیص پایین داشته باشند و برای تجزیه نمونه های حقیقی قابل استفاده باشند، که این خود مستلزم بالا بودن گزینش پذیری روش، نسبت به آنالیت مورد نظری باشد.

## ۲-۸-۱-۱-منحنی درجه بندی

به منظور رسم منحنی درجه بندی و تعیین محدوده خطی روش حاضر، محلول های آبی با غلظت های مختلف سرب تهیه و مطابق روش کار در (۲-۵) استخراج و پیش تغلیظ شدند و سپس جذب آن ها توسط دستگاه جذب اتمی کوره گرافیتی اندازه گیری گردید. منحنی درجه بندی براساس جذب سرب در محلول نهایی در مقابل غلظت تالییم در محلول اولیه ترسیم شد. نشان دهنده خطی بودن منحنی جذب در برابر غلظت در محدوده  $0/024-0/668$  میکروگرم بر لیتر برای یون تالییم می باشد.

## ۲-۸-۲-حد تشخیص روش

برای تعیین حد تشخیص روش، ۷ محلول آبی یکسان بدون یون تالییم (شاهد) مطابق روش کار در (۲-۵) تهیه، استخراج و پیش تغلیظ گردید. شدت جذب تالییم در محلول شوینده توسط دستگاه جذب اتمی کوره گرافیتی اندازه گیری شد. حد تشخیص از معادله زیر (تعیین حد تشخیص به روش آیوپاک) قابل محاسبه خواهد بود، که در آن LOD حد تشخیص روش،  $s_b$  انحراف استاندارد حاصل از تجزیه محلول های شاهد و  $m$  شیب منحنی درجه بندی محلول های تغلیظ شده می باشد.

$$LOD = \frac{3s_b}{m}$$

$$TI: s_b = 1/04 \times 10^{-2}$$

$$LOD = 4/67 \text{ ng L}^{-1}$$

## ۲-۸-۳- تکرارپذیری روش

جهت بررسی تکرارپذیری روش به کار برده شده برای استخراج، پیش تغلیظ و اندازه گیری یون تالیم، ۷ محلول مشابه محتوی ۲۰۰/۰ نانوگرم بر لیتر یون تالیم تهیه، و پیش تغلیظ و استخراج آن ها مطابق روش پیشنهادی (۲-۵) انجام شد. درصد انحراف استاندارد نسبی روش برابر با  $\pm 2/90$  درصد برای یون تالیم بدست آمد.

## ۲-۸-۴- گزینش پذیری روش

گزینش پذیری روش حاصل نیز در حضور یون های مختلف مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصل در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱. نتایج مربوط به بررسی یون های مزاحم

| نسبت مولی یون<br>مزاحم به یون تالیم | یون های فلزی                                |
|-------------------------------------|---|
| ۶۵۰                                 | Mn <sup>2+</sup>                            |
| ۸۰۰                                 | Mg <sup>2+</sup>                            |
| ۱۰۰۰                                | Co <sup>2+</sup>                            |
| ۱۰۰۰                                | Ca <sup>2+</sup>                            |
| ۱۱۰۰                                | Al <sup>3+</sup>                            |
| ۷۵۰                                 | Fe <sup>3+</sup>                            |
| ۱۰۰۰                                | Cr <sup>3+</sup>                            |
| ۱۳۰۰                                | Bi <sup>3+</sup>                            |
| ۱۰۰۰                                | Ni <sup>2+</sup>                            |
| ۳۰۰                                 | Zn <sup>2+</sup>                            |
| ۶۵۰                                 | Cd <sup>2+</sup>                            |
| ۱۰۰۰                                | Cu <sup>2+</sup>                            |
| ۱۰۰۰                                | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                |
| ۱۰۰۰                                | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>               |
| ۷۵۰                                 | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>               |
| ۱۰۰۰                                | C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |

## ۲-۹- کاربرد روش

به منظور تعیین کاربردپذیری روش توسعه داده شده در نمونه حقیقی، از روش مورد نظر جهت تعیین تالیم در ۳ نمونه آب (آب چاه دانشگاه شهید باهنر کرمان، آب آشامیدنی خانگی و آب فاضلاب کارخانه صنعتی در کرمان) همچنین نمونه ی مو مورد استفاده قرار گرفتند به ترتیب مطابق بخش های ۲-۶-۱ و ۲-۶-۲ آماده و آنگاه مطابق روش پیشنهادی (۲-۵) پیش تغلیظ و اندازه گیری شدند. نتایج حاصل به همراه درصد بازیابی در جدول ۲ گزارش شده است که نشان دهنده صحت و کاربردپذیری روش جهت استخراج یون تالیم می باشد.

جدول ۲. اندازه گیری مقادیر یون تالییم در نمونه های حقیقی

| نمونه                     | مقدار اضافه شده<br>(ng mL <sup>-1</sup> ) | مقدار یافت شده<br>(ng mL <sup>-1</sup> ) | بازیابی (%) |
|---------------------------|---|--|-------------|
| آب چاه دانشگاه شهید باهنر | -   | ۰/۰۲۸                                    |             |
|                           | ۰/۰۷۰                                     | ۰/۰۹۵                                    | ۹۵/۷        |
|                           | ۰/۳۰۰                                     | ۰/۳۳۱                                    | ۱۰۱/۰       |
|                           | ۰/۵۰۰                                     | ۰/۵۵۱                                    | ۱۰۴/۶       |
| آب آشامیدنی شهری کرمان    | -   | ۰/۰۸۷                                    |             |
|                           | ۰/۰۵۰                                     | ۰/۱۳۵                                    | ۹۶/۰        |
|                           | ۰/۳۰۰                                     | ۰/۳۸۵                                    | ۹۹/۳        |
|                           | ۰/۵۰۰                                     | ۰/۵۶۹                                    | ۹۶/۴        |
| آب فاضلاب کارخانه         | -   | ۰/۵۴۱                                    |             |
|                           | ۰/۰۳۰                                     | ۰/۵۷۰                                    | ۹۶/۷        |
|                           | ۰/۰۵۰                                     | ۰/۵۹۳                                    | ۱۰۴/۰       |
|                           | ۰/۱۰۰                                     | ۰/۶۴۳                                    | ۱۰۲/۰       |
|                           |   | (ng g <sup>-1</sup> )                    |             |
| موی انسان                 | -   | ۷۵/۰۰                                    |             |
|                           | ۲۰/۰۰                                     | ۹۴/۸۷                                    | ۹۹/۴        |
|                           | ۳۵/۰۰                                     | ۱۱۰/۶۲                                   | ۱۰۱/۸       |
|                           | ۵۰/۰۰                                     | ۱۲۷/۳۶                                   | ۱۰۴/۷       |

در جدول ۳ مقایسه ای از کار حاضر با سایر کارها ارایه شده است.

جدول ۳. مقایسه روش حاضر با سایر روش های گزارش شده برای استخراج و پیش تغلیظ یون تالییم

| Analysis method           | PF <sup>a</sup> or EF <sup>b</sup> | R.S.D. (%) | LR <sup>c</sup><br>(ng mL <sup>-1</sup> ) | LOD<br>(ng L <sup>-1</sup> ) | Ref.             |
|---------------------------|------------------------------------|------------|---|------------------------------|------------------|
| SDME <sup>d</sup>         | 50                                 | 5.1        | 3-22                                      | 700                          | 14               |
| IL-USA-DLLME <sup>e</sup> | 98.2                               | 1.43       | 5-400                                     | 640                          | 15               |
| GCE <sup>f</sup>          | -                                  | 7.2-8.2    | 5-250                                     | 1000                         | 16               |
| LLE <sup>g</sup>          | -                                  | 1.9        | -   | 1.25                         | 17               |
| SPE <sup>h</sup>          | 77                                 | 2.6        | 20-200                                    | 2500                         | 18               |
| SPE                       | 20                                 | 3.9        | -   | 9                            | 19               |
| <b>MSPE</b>               | <b>200</b>                         | <b>2.9</b> | <b>0.024-0.668</b>                        | <b>4.67</b>                  | <b>This work</b> |

<sup>a</sup> Preconcentration factor

<sup>b</sup> Enrichment factor

<sup>c</sup> Linear range

<sup>d</sup> Single drop micro extraction

<sup>e</sup> Ionic liquid- ultrasound assisted-dispersive liquid-liquid microextraction

<sup>f</sup> Glassy carbon electrode

<sup>g</sup> liquid-liquid extraction

<sup>h</sup> Solid phase extraction

## خلاصه

نانوذره مورد استفاده در این کار  $Fe_3O_4$  است که از دلایل استفاده از این نانوذره می توان به سهولت آماده سازی، سهولت کار (به علت خواص مغناطیسی، ذرات  $Fe_3O_4$  تولید شده که می توان به آسانی با یک مغناطیس خارجی و بدون نیاز به فیلتراسیون و سانتریفیوژ جداسازی نمود)، قابلیت بازیافت خوب (ذرات مغناطیسی معمولاً پس از شستشوی مناسب قابل استفاده مجدد می باشند) و همچنین پراکندگی مناسبشان در محلول های آبی که باعث می شود به سرعت به تعادل استخراج برسند.

نانوله های کربنی پر شده با نانوذرات مغناطیسی به عنوان یک جاذب مغناطیسی جهت پیش تغلیظ و استخراج تالیم از نمونه های آبی و نمونه مو مورد استفاده قرار گرفت. از آنجایی که این جاذب ماهیت نانویی دارد و از سطح تماس بالایی برخوردار است، لذا بسیار مناسب برای استخراج انواع مختلفی از نمونه ها می باشد.

روش توسعه یافته دقت خوبی در تعیین و شناسایی تالیم از خود نشان می دهد. همچنین کیفیت مناسب و تکرارپذیری خوب جاذب باعث می شود که استخراج یون های تالیم توسط این جاذب، دارای حدتشخیص پایین و گستره خطی خوبی باشد.

## ۳- مراجع

- [1] P. Cvjetko, I. Cvjetko, M. Pavlica, *Arhiv Za Higijenu Rada I Toksikologiju*, **61** (2010) 111.
- [2] A.K. Das, M. Dutta, M.L. Cervera, M. de la Guardia, *Microchemical Journal*, **86** (2007) 2.
- [3] S. Moeschlin, *Clinical Toxicology*, **17** (1980) 133.
- [4] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, A.M. Rao, Carbon Nanotubes, in *The Physics of Fullerene-Based and Fullerene-Related Materials*, W. Andreoni, Editor. 2000, Springer Netherlands, p. 331.
- [۵] ر. مرادی، ه. عربی، ح. کریمی مله، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، سال نهم، شماره ۳۱، تابستان ۱۳۹۳.
- [۶] س. ک. شیردل، ه. عربی، ح. کریمی مله، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، سال هفتم، شماره ۲۲، بهار ۱۳۹۱.
- [7] G. Gnanaprakash, S. Mahadevan, T. Jayakumar, P. Kalyanasundaram, J. Philip, *Materials Chemistry and Physics*, **103** (2007) 168.
- [۸] ح. اثنی عشری ایوری، ه. عربی، نشریه علم و مهندسی سرامیک، سال دوم، شماره اول، ص ۷۴، بهار ۱۳۹۲.
- [9] D. Maity, D. Angrawal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **308** (2007) 46.
- [10] Q. Gao, D. Luo, M. Bai, Z.W. Chen, Y.Q. Feng, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **59** (2011) 8543.
- [11] J. Xu, Y. Wang, Y. Xian, L. Jin, K. Tanaka, *Talanta*, **60** (2003) 1123.
- [12] M. Fayazi, M.A. Taher, D. Afzali, A. Mostafavi, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **40** (2015) 501.

- [13] L. Jiaming, L. Xuana, W. Aihong, H. Li-Xiang, H.E. Hangxia, H. Honghua, L. Longdi, L. Shaoqin, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **65** (2006) 106.
- [14] M. Chamsaz, M.H. Arbab-Zavar, A. Darroudi, T. Salehi, *Journal of Hazardous Materials*, **167** (2009) 597.
- [15] H.H. Nadiki, M.A. Taher, H. Ashkenani, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **93** (2013) 623.
- [16] H. Dong, H. Zheng, L. Lin, B. Ye, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **115** (2006) 303.
- [17] M.A. Taher, S.Z. Mohammadi, F.S. Mahani, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, **19** (2005) 17.
- [18] S. Dadfarnia, T. Assadollahi, A.M. Haji Shabani, *Journal of Hazardous Materials*, **148** (2007) 446.
- [19] R.A. Gil, P.H. Pacheco, P. Smichowski, R.A. Olsina, L.D. Martinez, *Microchimica Acta*, **167** (2009) 187.