

اندازه گیری Ni^{2+} در نمونه های آب پس از پیش تغلیظ بر روی جاذب میکرو ذرات یا نانو ذرات گوگرد، مطالعه اثر اندازه جاذب.

مجید سلیمانی*، فاطمه افلاطونی

قزوین، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تاریخ پذیرش: ۹۸/۱۱/۱۳

تاریخ تصحیح: ۹۸/۱۱/۱۲

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۷/۱۷

چکیده

نانوذرات گوگرد از طریق روش میکروامولسیون آب/ روغن سنتز شد. مطالعه مقایسه ای بین نانوذرات گوگرد سنتز شده و میکروذرات گوگرد در استخراج و پیش تغلیظ یون های نیکل از نمونه های مختلف آب پیش از اندازه گیری توسط اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله انجام شد. تاثیر پارامترهای تجزیه ای شامل pH محلول نمونه، بافت نمونه، شرایط حلال شویشی، سرعت عبور محلول نمونه، حجم نمونه و یون های مزاحم برای هر یک از جاذب ها بررسی شد و مقادیر بهینه بدست آورده شدند. تاثیر اندازه جاذب گوگرد بر کارایی استخراج ارزیابی شد. تحت شرایط تجربی بهینه، فاکتور پیش تغلیظ، حد تشخیص تجزیه ای، ظرفیت جذب، قابلیت استفاده مجدد جاذب و سرعت عبور نمونه برای میکروذرات گوگرد به ترتیب ۱۰۰، $0/00180 \mu g/mL$ ، $15/75 \mu g/g$ حداکثر ده سیکل و 1 ml/min تعیین شدند. در حالیکه با استفاده از جاذب نانو ذرات گوگرد این مقادیر به ترتیب $۱۶۶/۶۷$ ، $0/00108$ ، $30/08 \mu g/g$ $4 \mu g/ml$ بیش از هفتاد سیکل و 5 ml/min بدست آمدند. این نتایج نشان دادند که جاذب نانوذرات گوگرد منجر به فاکتور پیش تغلیظ بالاتر، حد تشخیص پایین تر، ظرفیت جذب بالاتر، قابلیت استفاده در تعداد دفعات بیشتر و استخراج سریع تر آنالیت خواهد شد. روش پیشنهادی برای اندازه گیری یونهای نیکل در آب شهری، رودخانه و چشمه با استفاده از هر دو جاذب به کار برده شد.

کلمات کلیدی: اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله، نیکل، استخراج فاز جامد، میکروذرات گوگرد، نانوذرات گوگرد.

۱- مقدمه

پیش تغلیظ و جداسازی فلزات سنگین بسیار مهم است، به ویژه هنگامی که آنها در غلظت اندک وجود داشته باشند. یکی از فلزات سنگین سمی نیکل است [۱]. این سمیت ممکن است موجب سرطان و نیکل اگزما شود. طیف سنجی جذب اتمی شعله (FAAS) یک روش محبوب برای اندازه گیری یون های فلزی است به دلیل تجهیزات نسبتا ساده و ارزان که مورد نیاز است. گرچه، اندازه گیری مستقیم یون های فلزی در غلظت های اندک توسط FAAS به دلیل غلظت کم آنها در نمونه های حقیقی و مزاحمت های بافت نمونه محدود است. معمولا روش های پیش تغلیظ و جداسازی برای جایگزینی بافت نمونه اصلی با یک بافت جدید فاقد مزاحمت و مقابله با سطوح پایین فلز [۲-۵] استفاده می شود. استخراج فاز جامد (SPE) رایج ترین تکنیک برای پیش تغلیظ آنالیت ها است به علت مزایایی از قبیل استفاده کم از حلال های آلی، هزینه کم، فاکتور تغلیظ بالا، جداسازی

سریع فاز، بازیابی بالا و توانایی ترکیب با تکنیک های مختلف آشکارسازی [۷۶]. در روش SPE انتخاب جاذب مناسب یک پارامتر مهم برای رسیدن به فاکتور تغلیظ بالا و بازیابی کامل است و می تواند پارامترهای تجزیه ای مانند ظرفیت و گزینش پذیری [۸] را کنترل کند.

ترکیبات حاوی گوگرد را می توان برای حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار داد. دلیل آن این است که آنها گزینش پذیری بالایی برای جذب یونهای فلزات واسطه دوظرفیتی دارند که از تمایل قوی بین اتم های گوگرد و یون های فلزی ناشی می شود [۹].

در روش SPE، اندازه جاذب عامل مهمی است که کارایی آن را تحت تاثیر قرار می دهد. در سال های اخیر مواد جامد دارای ابعاد نانومتر به دلیل خصوصیات منحصر به فرد خود توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده اند. پژوهشگرانی که در زمینه استخراج فاز جامد فعالیت می کنند نانو جاذب های گوناگونی را بر حسب کاربرد مورد نظر طراحی و ساخته اند؛ به عنوان مثال ساخت نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و کاربرد آن برای استخراج و پیش تغلیظ دارو [۱۰]، ساخت کربن نانوتیوب های چند دیواره بهبود داده شده توسط نانوذرات مغناطیسی در استخراج و اندازه گیری ایندیوم [۱۱] و ساخت کربن نیتريد گرافیتی مغناطیسی برای استخراج یون Ni^{2+} [۱۲]. همچنین، بررسی تاثیر هیبرید گرافن/کربن نانوتیوب بر جذب یون Mn^{2+} توسط کربن فعال [۱۳] و جذب کبالت- فتالوسیانین توسط UVM-7/Ag [۱۴] انجام شده است

تا جاییکه ما میدانیم، پیش تغلیظ $Ni(II)$ با استفاده از نانوذرات یا میکروذرات گوگرد و همچنین تاثیر کاهش اندازه جاذب در SPE از میکرومتر تا نانومتر گزارش نشده است. در این مقاله، گوگرد به عنوان یک جاذب جدید برای SPE یون $Ni(II)$ معرفی شده است. سپس نانوذرات گوگرد (که از طریق روش میکرو امولسیون W/O که قبلا گزارش کرده ایم [۱۵]) تهیه شده است و میکروذرات گوگرد به عنوان دو جاذب متفاوت برای پیش تغلیظ یونهای $Ni(II)$ در ستون SPE استفاده شدند. شرایط تجزیه ای بهینه برای هر جاذب در روش استخراج فاز جامد بررسی شد و کارایی آنها با یکدیگر مقایسه شد. اثر اندازه ذرات جاذب بر روی پارامترهای تجزیه ای مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- دستگاه ها

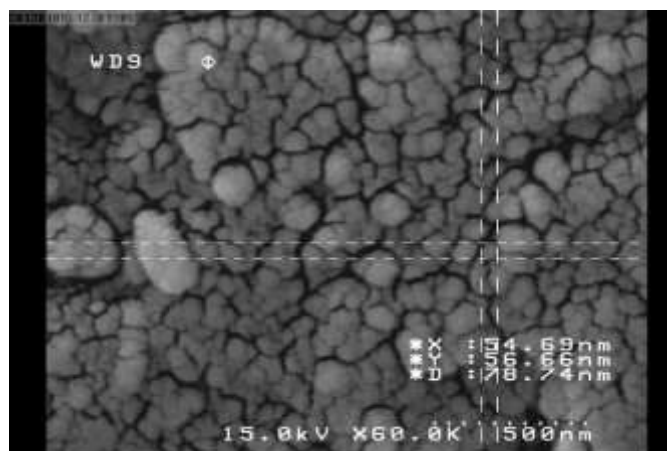
برای اندازه گیری غلظت یون های نیکل در محلول ها، یک اسپکترومتر جذب اتمی GBC902 (استرالیا) با شعله هوا-استیلن و هالو کاتدلآمپ نیکل استفاده شد. تمام تنظیمات دستگاه مطابق با کاتالوگ دستگاه انجام شد. طول موج انتخاب شده برای تعیین نیکل ۲۳۲ nm بود. یک مدل pH متر دیجیتال مدل ۴۲۰ A Orion مجهز به الکتروود شیشه- کالومل برای تعیین مقدار pH استفاده شد.

۲-۲- مواد

یک محلول اصلی ۱۰۰۰ میکروگرم در میلی لیتر نیکل با حل کردن مقدار مناسب $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در آب دوبار تقطیر و رساندن به حجم ۲۵۰ میلی لیتر تهیه شد. محلول های رقیق تر از طریق رقیق سازی مناسب این محلول اصلی به صورت روزانه تهیه شدند. محلول EDTA از حل کردن ۹/۳۰۶ گرم EDTA در ۲۵۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر تهیه شد. تمام مواد شیمیایی از درجه تجزیه ای معرف بوده و از شرکت Merck آلمان خریداری شدند. تمام محلول ها با آب دوبار تقطیر تهیه شدند.

۲-۳- سنتز نانوذرات گوگرد

نانوذرات گوگرد با اندازه متوسط ۲۲ نانومتر با استفاده از روش میکرو امولسیون W / O که قبلا گزارش کرده ایم [۱۵] تهیه شدند. به طور خلاصه، پودر گوگرد (12/8 گرم با اندازه ذرات کمتر از $40 \mu\text{m}$) در محلول سدیم سولفید (100 mL میلی لیتر 2 mol L^{-1}) در طی ۱ ساعت و تحت هم زدن حل شد و محلول سدیم پلی سولفید تهیه شد. سپس دو نوع سیستم میکرومولسیون W / O شامل سیکلو هگزان به عنوان فاز روغنی، تریتون X-100 به عنوان سورفکتانت، بوتانول به عنوان کوسورفکتانت و محلول سدیم پلی سولفید 2 mol L^{-1} (میکرومولسیون I) یا محلول هیدروکلریک اسید 4 mol L^{-1} (میکرومولسیون II) به عنوان فاز آبی آماده شدند. سپس، میکرومولسیون II به صورت قطره قطره و تحت هم زدن به میکرو امولسیون I، در دمای اتاق اضافه شد. پس از انجام واکنش، استون به میکرومولسیون اضافه شد تا باعث ته نشینی نانوذرات گوگرد شود. سپس رسوب از طریق سانتریفوژ جدا شد و با استون، متانول و آب شسته شد. سپس در دمای 60°C درجه سانتریگراد خشک شد. تصویر SEM ذرات سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشخص است، ذرات سنتز شده دارای شکل کروی و اندازه ذرات در محدوده نانومتر هستند.



شکل ۱- تصویر SEM نانوذرات گوگرد سنتز شده.

۴-۲- آماده سازی ستون

۲/۵ گرم پودر گوگرد (اندازه ذرات $> 40 \mu m$ و خلوص بالاتر از ۹۹٪ خریداری شده از Merck آلمان) یا نانوذرات گوگرد سنتز شده با Methanol به صورت دوغاب درآمد و سپس در یک لوله معمولی پلی پروپیلن برای استخراج (طول ۶ cm و قطر داخلی ۱ cm) فشرده شد. در هر دو طرف، فیلتر پلی اتیلن برای جلوگیری از خروج جاذب در هنگام عبور نمونه از روی جاذب قرار گرفت.

۵-۲- روش پیش تغلیظ ستونی

روش پیشنهادی قبل از استفاده از نمونه های واقعی با محلول های مدل مورد آزمایش قرار گرفت. یک محلول مدل (۵۰ میلی لیتر) حاوی $10 \mu g$ نیکل (II) در یک بشر شیشه ای قرار داده شد. pH محلول به ترتیب در مورد میکروذرات یا نانو ذرات گوگرد با استفاده از بافر فسفات با غلظت ۰/۰۵ مولار یا محلول رقیق NaOH در ۷/۵ تنظیم شد. ستون شستشو داده شد و با آب دو بار تقطیر آماده شد و سپس محلول مدل از درون ستون با سرعت جریان ۱ میلی لیتر در دقیقه یا ۵ میلی لیتر در دقیقه به ترتیب با استفاده از میکروذرات یا نانوذرات گوگرد عبور داده شد. یون های نیکل جذب شده بر روی ستون با ۳ میلی لیتر EDTA ۰/۱ مولار با $pH = 7/5$ واجذب شدند. غلظت یونهای نیکل در محلول واجذب توسط FAAS اندازه گیری شد. با استفاده از روش توصیف شده، بازیابی نیکل از نسبت غلظت تعیین شده توسط FAAS و غلظت محاسبه شده به صورت نظری محاسبه شد.

۶-۲- آماده سازی نمونه

نمونه های حقیقی آب از جمله نمونه های آب شهری، چشمه و آب رودخانه از طریق غشای 0/45 میکرومتر فیلتر شده و سپس در دمای ۴ درجه سانتیگراد در تاریکی نگهداری شدند. سپس روش پیش تغلیظ توصیف شده برای این نمونه ها استفاده شد.

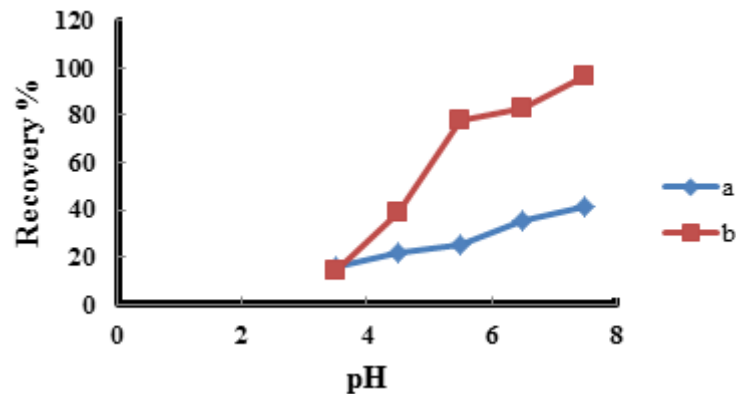
۳-۳- بحث و نتیجه گیری

پارامترهای مؤثر برای جذب یونهای نیکل بر روی جاذب میکروذرات و نانوذرات گوگرد مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر بهینه تعیین شدند.

۱-۳- اثر pH محلول نمونه

مقدار pH یک پارامتر مهم برای جذب یون های فلزی بر روی جاذب است. اثر pH نمونه بر روی بازداري یونهای نیکل (II) بر روی هر دو جاذب میکرو و نانو ذرات گوگرد با تنظیم مقادیر pH نمونه های مدل تهیه شده (به صورتی که در بخش ۲-۴ آمد) از ۳/۵ تا ۷/۵ توسط محلول های HCl و NaOH مورد مطالعه قرار گرفت. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، در pH کمتر از ۷، بازیابی کاهش می یابد. این به دلیل رقابت یون های H^+ با یون های Ni (II) برای واکنش با جاذب

است. جذب یونهای نیکل با افزایش مقدار pH بهبود یافت. مقادیر pH بالاتر (< ۸) به دلیل تشکیل هیدروکسید فلز آزمایش نشد. pH بهینه محلول نمونه برای جذب مؤثر یونهای نیکل ۷/۵ بود. بنابراین، این مقدار برای آزمایش های بعدی انتخاب شد. از شکل ۲ واضح است که با استفاده از جاذب نانوذرات گوگرد، آنالیت به طور کامل جذب می شود و نیازی به اصلاح کننده بافت نمونه وجود ندارد. اما با استفاده از میکروذرات گوگرد، آنالیت به طور کامل جذب نمی شود، بنابراین لازم است بازیابی یونهای نیکل با استفاده از یک اصلاح کننده بافت نمونه بهبود داده شود.



شکل ۲- اثر pH بر بازیابی نیکل (II) با استفاده از جاذب میکروذرات گوگرد (a) و جاذب نانوذرات گوگرد (b).

۳-۲- بافت نمونه

اثر بافت نمونه بر بازداري یونهای نیکل بر جاذب میکروذرات گوگرد با استفاده از روش پیشنهادی برای نمونه های مدل تهیه شده، با افزودن بافر های فسفات، استات و سیترات در محدوده ۰/۰۱ تا ۰/۰۷ مولار مورد بررسی قرار گرفت. در حالیکه pH از همه آنها در ۷/۵ تنظیم شد (جدول ۱). همانطور که مشاهده می شود، درصد بازیابی یون های نیکل با افزایش غلظت بافر فسفات افزایش می یابد. اما استفاده از بافر های استات و سیترات تأثیر زیادی در بازیابی یون های نیکل ندارد. بنابراین بافر فسفات با ۰/۰۵ مولار به عنوان بهینه انتخاب شد.

جدول ۱. اثر بافت نمونه بر درصد بازیابی یون های نیکل با استفاده از جاذب میکروذرات گوگرد (حجم محلول نمونه ۱۵ میلی لیتر، غلظت یون نیکل در نمونه ۱ ppm)

غلظت بافر (مولار)	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۰۵
بافر فسفات	۴۸/۹۳	۶۸/۱۶	۹۱/۱۲
بافر استات	۴۹/۳۰	۴۷/۲۹	۶۵/۹۰
بافر سیترات	۴۰/۱۷	۳۶/۵۹	۳۹/۵۷

۳-۳- شویش

برای تعیین بهترین حلال برای شویش Ni (II) جذب شده بر روی جاذب های میکرو و نانو ذرات گوگرد، حلال های مختلفی استفاده شدند. نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است. اگر چه، استفاده از محلول های اسیدی منجر به درصد بازیابی بالا

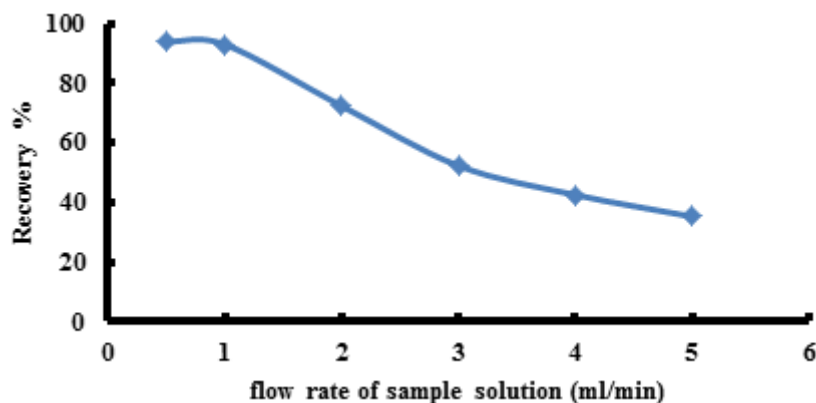
خواهد شد، اما آنها قابلیت استفاده مجدد ستون ها را کاهش می دهند. به طوری که استفاده از محلول های اسیدی ذکر شده در جدول ۲ سبب می شود که حداکثر پنج بار بتوان از ستون استفاده کرد. اما استفاده از عامل کمپلکس ساز EDTA باعث می شود که از جاذب میکروذرات گوگرد ۱۰ بار و از جاذب نانوذرات گوگرد بیش از ۷۰ بار بتوان استفاده کرد. بنابراین محلول EDTA به عنوان شوینده انتخاب شد. آزمایش های بعدی نشان داد که حداقل ۳ میلی لیتر محلول EDTA (pH = 7/5) برای به دست آوردن بازیابی کامل ضروری است. بنابراین، حجم ۳ میلی لیتر به عنوان حجم شویش انتخاب شد.

جدول ۲. اثر محلول شویشی بر بازیابی نیکل (II) (حجم محلول نمونه ۱۵ میلی لیتر، غلظت یون نیکل در نمونه ۱ ppm)

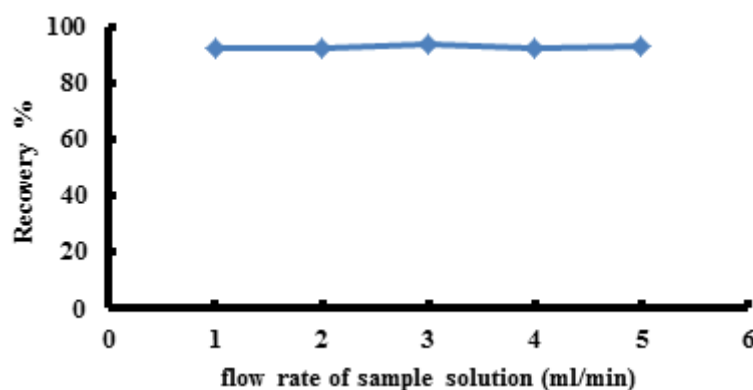
درصد بازیابی با استفاده از نانوذرات گوگرد	درصد بازیابی با استفاده از میکروذرات گوگرد	حلال شویشی
۸۰/۸۹	۷۷/۴۰	3 ml 2 M HCl
۹۷/۲۴	۹۱/۱۱	3 ml 3 M HCl
۸۷/۲۶	۸۵/۳۷	3 ml 1M HNO ₃
۸۵/۴۸	۸۳/۴۰	3 ml 1M HNO ₃ in methanol
۷۳/۱۶	۷۵/۱۴	2 ml 0/1 M EDTA (pH=7/5)
۹۶/۳۵	۹۰/۴۵	3 ml 0/1 M EDTA (pH=7/5)
۹۳/۱۲	۹۳/۲۴	4 ml 0/1 M EDTA (pH=7/5)
۹۵/۲۳	۹۲/۱۲	5 ml 0/1 M EDTA (pH=7/5)

۴-۳- اثر سرعت جریان محلول نمونه

اثر سرعت جریان محلول نمونه بر جذب $Ni(II)$ بر روی جاذب های میکرو و نانو ذرات گوگرد با عبور دادن محلول های نمونه مدل با سرعت جریان مختلف در محدوده ۰/۵-۵ میلی لیتر در دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، بازداري یون های نیکل توسط جاذب میکروذرات گوگرد به طور قابل توجهی تحت تاثیر سرعت جریان محلول نمونه قرار می گیرد. در سرعت جریان بیش از ۱ میلی لیتر در دقیقه، محلول نمونه سریع تر از درون ستون عبور می کند و زمان کافی برای تعادل بین یون ها و سطح جاذب وجود ندارد و بازیابی آنالیت کاهش می یابد. بنابراین، سرعت جریان ۱ ml/min برای عبور محلول نمونه از ستون میکروذرات گوگرد انتخاب شد. با این حال، همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است، سرعت جریان محلول نمونه بر روی بازداري یونهای نیکل بر جاذب نانوذرات گوگرد اثر چندانی ندارد. در حقیقت حفظ یونهای نیکل توسط جاذب نانوذرات گوگرد مستقل از سرعت جریان محلول نمونه است. این بدان معناست که تعادل بین نانوذرات گوگرد و محلول نمونه سریع است.



شکل ۳- اثر سرعت جریان محلول نمونه بر روی بازیابی نیکل (II) توسط جاذب میکروذرات گوگرد.



شکل ۴- اثر سرعت جریان محلول نمونه بر روی بازیابی Ni (II) توسط جاذب نانوذرات گوگرد.

۳-۵- اثر یون های مزاحم

به منظور بررسی کاربرد روش برای نمونه های حقیقی، اثر یون های متداول موجود در نمونه های آب که ممکن است در تعیین Ni (II) مزاحمت ایجاد کنند مورد بررسی قرار گرفت. مخلوط دو تایی Ni (II) و هر یک از یونهای مزاحم تهیه شد و تحت شرایط بهینه، از هر یک از ستون های میکرو و نانو ذرات گوگرد عبور داده شد. نتایج به دست آمده در جدول ۳ خلاصه شده است. همانطور که مشاهده می شود، در مورد هر دو ستون، کاتیون های قلیایی و قلیایی خاکی اثر مزاحمت بر روی بازداري نیکل توسط هیچ یک از جاذب ها ندارند اما یون های فلزات واسطه می توانند بازداري را کاهش دهند.

جدول ۳. اثر یون های مزاحم بر بازیابی نیکل (II)

یون مزاحم گوگرد)	غلظت یون مزاحم ($\mu\text{g/ml}$)	غلظت یون نیکل ($\mu\text{g/ml}$)	درصد بازیابی (میکروذرات گوگرد)	درصد بازیابی (نانوذرات گوگرد)
Na^+	۱	۰/۵	۹۳/۵۲	۹۶/۲۵
K^+	۱	۰/۵	۹۱/۶۱	۹۴/۱۵
Mg^{2+}	۱	۰/۵	۹۳/۳۹	۱۰۳/۴۹
Ca^{2+}	۱	۰/۵	۹۵/۱۴	۹۵/۶۸
Cu^{2+}	۱	۰/۵	۷۸/۲۵	۷۸/۰۴
Pb^{2+}	۱	۰/۵	۶۷/۹۸	۶۴/۸۳
Fe^{2+}	۱	۰/۵	۸۲/۵۴	۸۰/۶۶

۳-۶- عملکرد تجزیه ای

پیدا کردن ظرفیت جذب جاذب بسیار مهم است، زیرا مقدار جاذبی را که برای حذف مقدار مشخصی از آنالیت از درون محلول مورد نیاز است را تعیین می کند (۱۶). ظرفیت جذب (حداکثر میزان جذب یونهای $Ni(II)$ به ازاء هر گرم جاذب) با عبور دادن ۱۵ میلی لیتر از نمونه های حاوی ۱۰-۹۰ میکروگرم $Ni(II)$ از روی جاذبهای میکرو و نانو ذرات گوگرد در شرایط بهینه تعیین شد. ظرفیت جذب میکروذرات گوگرد و نانو ذرات گوگرد به ترتیب $15/75 \mu\text{g/g}$ و $30/08 \mu\text{g/g}$ به دست آمد. به نظر می رسد که نانوذرات گوگرد دارای ظرفیت جذب بیشتری برای یون های نیکل (II) نسبت به میکروذرات گوگرد هستند. به دلیل اینکه در مواد با اندازه نانومتر، بیشتر اتم هایی که دارای فعالیت شیمیایی بالا و ظرفیت جذب یون های فلزی هستند، روی سطح نانوذرات قرار دارند و مساحت سطح آنها بالا است و آنها می توانند آنالیت بیشتری را جذب کنند.

حجم رسوخ برای جذب محلول نمونه توسط هر ستون مورد بررسی قرار گرفت. برای ستون پر شده با میکروذرات گوگرد، تعیین حجم رسوخ از طریق حل کردن ۳۳ میکروگرم از یون $Ni(II)$ در ۱۰۰-۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر و با استفاده از روش مطرح شده دنبال شد. برای ستون پر شده با نانوذرات گوگرد، حجم رسوخ از طریق حل کردن ۶۵ میکروگرم از یون $Ni(II)$ در ۱۰۰ - ۶۰۰ میلی لیتر آب مقطر و استفاده از روش مطرح شده دنبال شد. مشخص شد که بازیابی یونهای نیکل (II) تا حجم به ترتیب ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی لیتر از محلولهای نمونه به ترتیب با استفاده از میکرو و نانوذرات گوگرد به دست آمد. در حجم های بالاتر، بازیابی کاهش می یابد، احتمالاً به این دلیل که یون های آنالیت به دلیل عبور بیش از حد آب از ستون به طور موثر حفظ نمی شوند. همانطور که در بخش ۳-۲ ذکر شد، یون های جذب شده می توانند با ۳ml حلال شویشی واجذب شوند. بنابراین، با استفاده از این روش با استفاده از جاذب های میکرو و نانو ذرات، مقادیر فاکتور پیش تغلیظ به ترتیب ۱۰۰ و ۱۶۶/۶۷ به دست می آید.

معادله منحنی کالیبراسیون برای نیکل با استفاده از جاذب میکروذرات گوگرد به صورت زیر بدست می آید:

$$A = 6/53 + 0/08469 C (\mu\text{g/mL}), R = 0/9968$$

حد تشخیص (LOD) و دامنه خطی پویا به ترتیب $1/8 \text{ ng/mL}$ و $18-80 \text{ ng/mL}$ است. حد تعیین کمی (LOQ) یون نیکل 6 ng/ml است.

معادله منحنی کالیبراسیون برای نیکل با استفاده از جاذب نانوذرات گوگرد به صورت زیر بدست می آید:

$$A = 6/6178 + 0/0693 C (\mu\text{g/mL}), R^2 = 0/9974$$

حد تشخیص (LOD) و محدوده خطی پویا و حد تعیین کمی (LOQ) به ترتیب برابر $1/08 \text{ ng/mL}$ و $10/48-8 \text{ ng/ml}$ و $3/6 \text{ ng/ml}$ است.

۷-۳- استفاده از روش پیشنهادی برای نمونه های حقیقی

روش پیشنهادی برای اندازه گیری نیکل در نمونه های آب مختلف تحت شرایط بهینه آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفت. صحت روش با اندازه گیری بازیابی نیکل (II) در نمونه های حقیقی که به آنها نیکل افزوده شده بود، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده در جدول ۴ و ۵ ارائه شده است. همانطور که نتایج نشان می دهد، توافق خوب بین مقادیر اضافه شده و یافت شده آنالیت وجود دارد.

جدول ۴. اندازه گیری نیکل در نمونه های آب شیر، چشمه و رودخانه (۱۵۰ میلی لیتر) با استفاده از جاذب میکرو ذرات گوگرد با روش مطرح شده.

نمونه	مقدار اضافه شده (μg)	مقدار اندازه گیری شده (μg)	درصد بازیابی	RSD(N=3)
آب شیر	-	ND ^a	-	-
آب شیر	۳۰	۲۷/۰۸	۹۱/۹۳	۴/۹۲
آب چشمه	-	ND	-	-
آب چشمه	۳۰	۲۸/۱۵	۹۳/۸۳	-
۴/۰۶	-	ND	-	-
آب رودخانه	-	ND	-	-
آب رودخانه	۳۰	۳۱/۰۸	۱۰۳/۳۶	۳/۳۴

جدول ۵. اندازه گیری نیکل در نمونه های آب شیر، چشمه و رودخانه (۴۰۰ میلی لیتر) با استفاده از جاذب نانو ذرات گوگرد با روش مطرح شده.

نمونه	مقدار اضافه شده (μg)	مقدار اندازه گیری شده (μg)	درصد بازیابی	RSD(N=3)
آب شیر	-	ND ^a	-	-
آب شیر	۵۰	۵۱/۲۵	۱۰۲/۵۰	۲/۱۲
آب چشمه	-	ND	-	-
آب چشمه	۵۰	۴۷/۷۵	۹۵/۵۰	۲/۳۹
آب رودخانه	-	ND	-	-
آب رودخانه	۵۰	۴۷/۱۶	۹۴/۳۲	۲/۰۱

^a Not Detected

۴- نتیجه گیری

گوگرد می تواند به عنوان یک جاذب ارزان و غیر سمی در استخراج فاز جامد یون های نیکل از نمونه های پساب استفاده شود. در این مقاله، جاذب های میکرو و نانو ذرات گوگرد برای پیش تغلیظ و جدا سازی یون های نیکل استفاده شد. استفاده از این جاذبها، مزایای متعددی از قبیل سادگی، صحت، دقت، فاکتور پیش تغلیظ بالا دارد. عملکرد تجزیه ای این جاذبها قابل مقایسه یا بهتر از برخی از روشهای SPE گزارش شده است (جدول ۶). روش پیشنهادی برای پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر اندک نیکل (II) در نمونه های آب مورد استفاده قرار گرفت.

اندازه جاذب عامل مهمی است که بر کارایی آن تاثیر میگذارد. در مقایسه بین جاذب میکرو ذرات گوگرد و نانو ذرات گوگرد، نتایج نشان داد که استفاده از جاذب نانوذرات گوگرد منجر به حد تشخیص پایین تر، فاکتور پیش تغلیظ بالاتر، ظرفیت جذب بالاتر (دو برابر)، زمان استخراج کمتر و قابلیت استفاده مجدد بیشتر از جاذب می شود.

جدول ۶. مقایسه جاذبهای مختلف برای پیش تغلیظ نیکل

جاذب	P.F	LOD ($\mu\text{g/L}$)	قابلیت استفاده مجدد	مرجع
پنبه اصلاح شده با حلال یوتکتیک	۲۰۰	۰/۶	-	[۱۷]
نانو TiO_2 پوشش داده شده با مایع یونی	۵۰	۰/۸	-	[۱۸]
نانو ZrO_2/B_2O_3	۱۰	۷/۷۱	۱۰۰	[۱۹]
سیلیکاژل (اصلاح شده شیمیایی)	۱۷	۳/۰۶	>۱۰۰	[۲۰]
جاذب میکروذرات گوگرد	۱۰۰	۱/۸	۱۰	کار حاضر
نانوذرات گوگرد حاضر	۱۶۶/۶۷	۱ /۰۸	> ۷۰	کار

۵- مراجع

- [1] M. Fathi and D. Almasifar, *J. of Applied chemistry*, **43** (1396) 151, in Persian.
- [2] H. Veisi, F. Parvisi and M.R. Abdi, *J. Nanoanalysis*. **5(3)** (2018)171.
- [3] J. Li, R. Chang, F.Q. Wang and G.C. Zhao, *chromatographia*. **79(15)** (2016)1033.
- [4] M. Ghazaghi, H.Z. Mousavi, H. Shir Khanloo and A. Rashidi, *Microchim Acta*. **183(10)** (2016) 2779.
- [5] M. Karve and B. Choudhary, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **14** (2017) 993.
- [6] S. Pourkazem and M. Amirzehni, *J. of Applied chemistry*, **52** (1398) 321, in Persian.
- [7] M. Soleimani, M.S. Mahmodi, A. Morsali, A. Khani and M. Ghahraman Afshar, *J. Hazard. Mater.* **189** (2011) 371
- [8] H. Abdolmohammadzadeh, Z. Rezvani, G.H. Sadeghi and E. Zorufi, *Anal. Chim. Acta*. **685(2)** (2011) 212.
- [9] C. Sun, R. Qu, Q. Xu, H. Chen, C. Ji, C. Wang, Y. Sun and G. Cheng, *Eur Polym J.* **43** (2007) 1501.
- [10] M. Bahmaie, L. Abbasi and M. Faraji, *J. of Applied chemistry*, **26** (1392) 29, in Persian.

- [11] E. Zolfonoun, *Anal. Method. Environ. Chem. J.* **1** (2018) 5.
- [12] B. Fahimirad and A. Asghari, *Anal. Method. Environ. Chem. J.* **1** (2018) 47.
- [13] A. Ghozatloo and M. Shariaty-Niassar, *Anal. Method. Environ. Chem. J.* **2** (2019) 31.
- [14] A. Vahid, M. Abdous and S. Nayyeri, *Anal. Method. Environ. Chem. J.* **1** (2018) 29.
- [15] M. Soleimani, F. Aflatouni and A. Khani, *Colloid J.* **75(1)** (2013) 112.
- [16] O.M. Kalfa, O. Yalcinkaya and A.R. Turker, *J. Hazard. Mater.* **166** (2009) 455.
- [17] M. Karimi, Sh. Dadfarnia and A.M. Haji Shabani, *Biol Trace Elem Res.* **176** (2017) 207.
- [18] M. Amjadi and A. Samadi, *Colloids Surf. A.* **434** (2013) 171.
- [19] O. Yalcinkaya, H. Erdogan, H. Ciftci and A.R. Turker, *Spectrosc. Lett.* **45(5)** (2012) 344.
- [20] M. Alan and D. Kara, *Sep. Sci. Technol.* **42** (2007) 879.

