

سنتز و اصلاح نانو گرافن اکسید برای استفاده به عنوان جاذب فاز جامد در جداسازی و پیش تغلیظ یونهای آهن (III) و روی از مواد غذایی، بیولوژیکی و خاک

محمد رضا پور جاوید*، محمد رضایی، سید رضا یوسفی، مجید حاجی حسینی، حمیدرضا معظمی، سارا طیب زاده
دزفولی

پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۰۰/۰۴/۲۲ تاریخ تصحیح: ۰۰/۰۹/۱۶ تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۹/۲۸

چکیده

در این مقاله یک روش ساده و گزینش پذیر برای پیش تغلیظ یونهای $Fe(III)$ و Zn با استفاده از یک ستون پر شده با نانوغرافن اکسید (GO) به عنوان استخراج کننده فاز جامد قبل از آشکارسازی آنها به روش طیف سنجی جذب اتمی ارائه شده است. این روش بر پایه جذب سطحی یونهای ذکر شده بر روی GO سنتز شده با استفاده از متیل-۲- (۴- متوکسی- بنزوئیل)-۳- (۴- متوکسی فنیل)-۳- اکسو پروپانواتیل کاربامات به عنوان عامل کلیت کننده بنا شده است. برخی از پارامترهای مؤثر بر روی استخراج و تشکیل کمپلکس نیز بهینه شده‌اند. در شرایط بهینه ($pH = 9$) سرعت جریان = 9 mL min^{-1} ، یونهای فلزی بر روی ستون بازداری شده و سپس به صورت کمی با محلول HNO_3 (۵ میلی لیتر، $3/0 \text{ mol L}^{-1}$) شسته می شوند. فاکتور پیش تغلیظ محاسبه شده برابر با ۲۴۰ بود. حد تشخیص‌های حاصل نیز برای این یون‌ها در محدوده $0/22 \text{ ng mL}^{-1}$ تا $0/28 \text{ ng mL}^{-1}$ (به ترتیب برای Zn^{2+} و Fe^{3+}) به دست آمد. ستون پر شده با GO برای جداسازی یونهای فلزی از مخلوط فلزات قلیایی، قلیایی خاکی، فلزات واسطه و فلزات سنگین مناسب بود. همچنین از این روش در تعیین میزان بازبایی یونهای مورد بررسی در نمونه‌های حقیقی استفاده شد.

کلمات کلیدی: استخراج فاز جامد، فلزهای واسطه، نانوغرافن اکسید، طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای.

۱- مقدمه

ترکیب‌های حاوی فلزات سنگین در نمونه‌های مختلف، هم به دلیل نیاز اساسی به تعدادی از آنها و هم به دلیل سمی بودن برخی دیگر، همواره مورد توجه بوده‌اند. فلزاتی نظیر Zn ، Cu ، Co ، Fe ، Mn ، Cr و ... جزء عناصر ضروری به شمار می‌روند در حالی که Pb ، Hg ، Cu ، Ni و ... می‌توانند سمی نیز باشند. این عناصر سمی حتی در مقادیر جزئی نیز می‌توانند بسیار زیان آور باشند. این در حالی است که سایر عناصر در مقادیر کم برای زندگی ما نقشی حیاتی دارند، هر چند که ممکن است در غلظت‌های بالا آنها نیز سمی باشند [۱].

با توجه به رشد روز افزون صنایع مختلف، متاسفانه آلودگی حاصل از فلزات سنگین به یک مشکل جدی تبدیل شده است. به همین دلیل ایمنی محیطی و به ویژه آلودگی توسط فلزات سنگین توجه بسیار زیادی را به طرف معطوف کرده‌اند. پسماندها، پساب‌ها و گازهای خروجی حاصل از صنایع مختلف، خودروها و ... را می‌توان به عنوان مهم‌ترین منابع آلودگی فلزات سنگین به شمار آورد. به همین دلیل تشخیص دقیق و صحیح یون‌های این فلزات، از جمله مهم‌ترین چالش‌های علوم تجزیه‌ای به شمار می‌رود [۲].

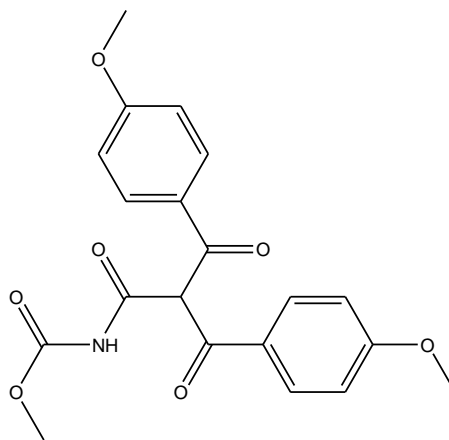
برخی از روش‌های تجزیه‌ای همچون طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای (FAAS)، طیف سنجی جذب اتمی الکترو ترمال (ETAAS)، طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS)، طیف سنجی نشر نوری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) و فلوروسانس اشعه ایکس (XRF) برای تشخیص مقادیر ناچیز فلزات با گزینش پذیری زیاد در دسترس هستند [۳-۵]. در این میان FAAS به دلیل قیمت کم و سادگی کار، به عنوان مهم‌ترین ابزار آزمایشگاهی در آنالیز فلزات سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرد. اما غلظت‌های کم و ناچیز یون‌های این فلزات در اغلب نمونه‌های حقیقی نظیر مواد غذایی، بیولوژیکی یا نمونه‌های مختلف آب و همچنین بافت پیچیده این نمونه‌ها، مستلزم استفاده از روش‌های جداسازی و پیش تغلیظ برای اندازه‌گیری آنها است [۶ و ۷]. به همین دلیل به یک جداسازی اولیه و پیش تغلیظ نیاز داریم. برای این منظور روش‌های گوناگونی همچون رسوب‌دهی، لخته‌سازی، فیلتراسیون و استخراج فاز جامد (SPE) به کار گرفته شده‌اند. در این میان روش SPE که در آن پیش تغلیظ آنالیت با استفاده از یک جاذب مناسب صورت می‌گیرد، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. در این روش، برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی صورت گرفته بین گونه‌های آنالیت و جاذب، منجر به جذب سطحی و انتقال آنالیت از فاز محلول به فاز جامد می‌شود. در ادامه، فرآیند واجذب نیز توسط مقدار کافی از یک حلال مناسب صورت می‌گیرد و میزان آنالیت در محلول حاصل (که حاوی مقادیر بالاتری از آنالیت شده است) اندازه‌گیری می‌شود.

علاوه بر حساسیت بالا، سادگی اجرا، سازگاری با محیط زیست، سرعت زیاد و مصرف کم حلال و نمونه‌ها در روش SPE، فاکتور پیش تغلیظ بالا، جداسازی آسان و سریع گونه‌ها، بازیابی مناسب، قیمت کم و همچنین امکان کنترل اتوماتیک کل فرآیند از جمله مهم‌ترین مزایای این روش به شمار می‌روند [۸ و ۹]. همین عوامل موجب به کارگیری این روش در جداسازی و پیش تغلیظ طیف وسیعی از مواد و عناصر در نمونه‌های گوناگون شده است.

در یک فرآیند SPE، انتخاب مناسب‌ترین جاذب یک نکته کلیدی برای دستیابی به تغلیظ مؤثرتر است. مهم‌ترین مواردی که باید در عمل برای یک فاز جامد مد نظر قرار بگیرند عبارتند از امکان استخراج تعداد زیادی از عناصر با مقادیر ناچیز به صورت انتخابی در محدوده وسیعی از pH با جذب سطحی سریع و کمی همراه با امکان شویش، ظرفیت بالا و قابلیت استفاده مجدد. پایداری فیزیکی و شیمیایی مناسب در شرایط مختلف نیز از جمله کلیدی‌ترین ویژگی‌های یک جاذب به شمار می‌رود [۱۰].

در میان جاذب‌های استفاده شده در تحقیقات مختلف سیلیکاژل [۱۱]، کربن فعال [۱۲]، رزین Amberlite XAD [۱۳]، نفتالن [۱۴] و برخی از مواد نانو [۱۵ و ۱۶] پُرمصرف‌تر از بقیه بوده‌اند. ضمن آنکه بسیاری از جاذب‌های نانو برای افزایش میزان بازیابی همراه با یکدیگر با استفاده از عوامل کمپلکس دهنده یا میکروارگانیزم‌ها به کار گرفته شده‌اند. البته نسبت سطح به حجم پایین برخی از این جاذب‌ها، منجر به بازدهی نسبتاً پایین آنها شده و در نتیجه جاذب‌های نانو ساختار با داشتن سطح ویژه بالاتر، از اقبال بیشتری در این زمینه برخوردار بوده‌اند. قابلیت عامل‌دار شدن، بازدهی جذب بالا و امکان استفاده مجدد نیز زمینه استفاده گسترده از آنها را در حذف، جداسازی، پیش تغلیظ و خالص سازی نمونه‌های مختلف فراهم آورده است [۱۷-۱۹].

هدف از تحقیق حاضر، ساخت و استفاده از نانوگرافن اکسید (GO) به عنوان جاذب برای استخراج فاز جامد است. ماده سنتز شده ابتدا با استفاده از دستگاه‌های TEM، رامان و FTIR ارزیابی شد. در ادامه نیز امکان استفاده از متیل-۲- (۴- متوکسی- بنزوئیل)-۳- (۴- متوکسی فنیل)-۳- اکسو پروپانوئیل کاربامات (MMOC) با ساختار نشان داده شده در شکل ۱، به عنوان کیلیت کننده Fe(III) و Zn بر روی ستون و همچنین آشکارسازی یون‌های فلزی در مقادیر ناچیز آنها توسط FAAS مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۱- ساختار متیل-۲- (۴- متوکسی- بنزوئیل)-۳- (۴- متوکسی فنیل)-۳- اکسو پروپانوئیل کاربامات (MMOC)

۲- بخش تجربی

۲-۱- دستگاه‌ها

در تمام اندازه‌گیری‌ها یک طیف سنج جذب اتمی Shimadzu مدل AA-630 مجهز به لامپ دوتریم مورد استفاده قرار گرفت. اندازه‌گیری و تنظیم مقادیر مختلف pH توسط یک pH سنج Metrohm 691 با الکترود کالومل ترکیبی انجام شد. یک ستون شیشه ای ۱۰۰ میلی متری با قطر داخلی ۸ میلی متر (مسدود شده با پشم شیشه) توسط ۳۰ میلی گرم نانوگرافن اکسید تا

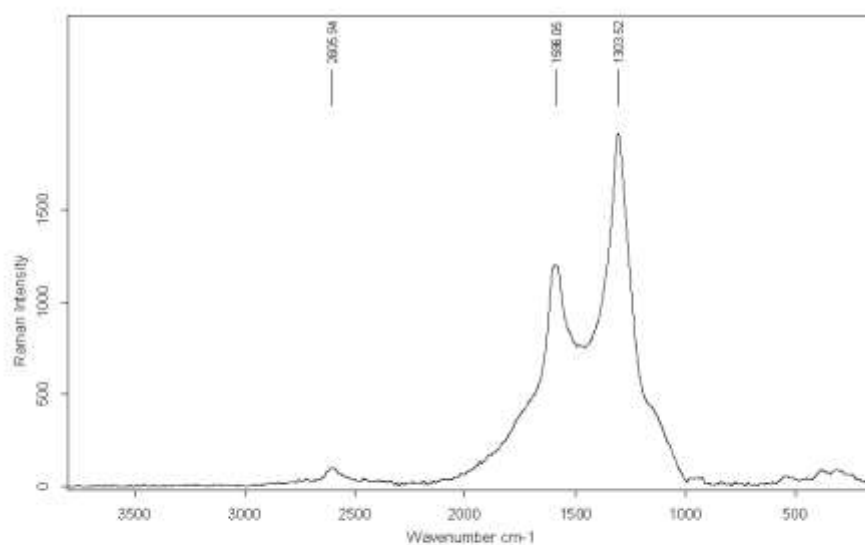
ارتفاع حدود ۱۰ میلی متر پُر شد. قبل از استفاده از ستون، شستشوی آن با کمک ۱۰ میلی لیتر متانول و سپس ۱۰ میلی لیتر آب مقطر صورت گرفت. به منظور آماده سازی ستون با pH مطلوب، از ۵ میلی لیتر بافر آمونیوم کلرید با غلظت 0.2 mol L^{-1} استفاده شد. در ادامه کار نیز ستون با ۱۰-۱۵ mL محلول شوینده و سپس آب شسته شد. اندازه ذرات و ساختار نانو گرافن اکسید توسط TEM با استفاده از یک میکروسکوپ CM120 (شرکت Philips، هلند) مورد ارزیابی قرار گرفت. طیف سنجی رامان با استفاده از یک میکروسکوپ رامان پخشی SENTERRA (شرکت BRUKER، آلمان) انجام گرفت. طیف FTIR نیز با یک BRUKER VECTOR22 به دست آمد. سرعت جریان نمونه و شوینده نیز در طول ستون با استفاده از یک پمپ پرسیتالتیک ۱۰ غلظتی (شرکت Ultrateck Labs، ایران) تنظیم شدند.

۲-۲- مواد مصرفی

مواد معدنی مانند نمک نیترات فلزات، اسیدها، بازها و حلال‌های آلی با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت Merck (آلمان) خریداری شد. محلول‌های استاندارد استوک با غلظت 1000 mg L^{-1} از یون‌های Fe(III) و Zn تهیه گردید. محلول‌های مورد استفاده در طی تحقیق با رقیق سازی از محلول‌های استاندارد ذکر شده تهیه شدند. تمام ظروف و وسایل پلاستیکی قبل از استفاده با غوطه‌ور شدن در محلول ۱۰٪ از HNO_3 و سپس شستشو با آب مقطر تمیز می‌شدند. MMOC مورد استفاده از دانشگاه تهران (دانشکده شیمی) دریافت شد. برای تنظیم pH در محدوده‌های ۱۰/۰-۲/۰ در مراحل مختلف نیز از محلول‌های بافر پتاسیم کلرید، آمونیوم استات، فسفات و آمونیوم کلرید استفاده شد.

۲-۳- سنتز و بررسی نانو گرافن اکسید

گرافن نامی است که به یک لایه مسطح از اتم‌های کربن که به صورت دو بعدی در شبکه لانه زنبوری قرار دارند اطلاق می‌شود [۲۰]. خواص ویژه این ماده منجر به استفاده از آن در زمینه‌های مختلفی شده است. پایداری مکانیکی، تحرک پذیری ذاتی زیاد و مساحت سطح ویژه بالا برخی از مهم‌ترین این ویژگی‌ها به شمار می‌روند [۲۱ و ۲۲]. مساحت سطح زیاد گرافن امکان به‌کارگیری آن به عنوان یک جاذب خوب برای جداسازی انواع مواد را فراهم کرده است. گرافن اکسید دارای تعداد زیادی از گروه‌های کربونیل، کربوکسیل و الکلی در سطح تک لایه ای خود است که می‌توان از آنها به عنوان گروه‌های عاملی استفاده کرد [۲۳].

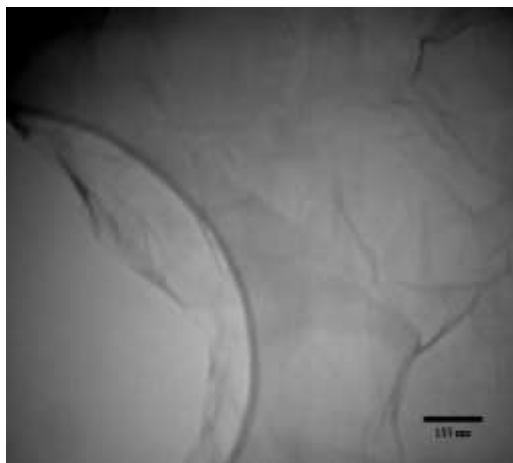


شکل ۲- طیف رامان نانوگرافن اکسید سنتز شده

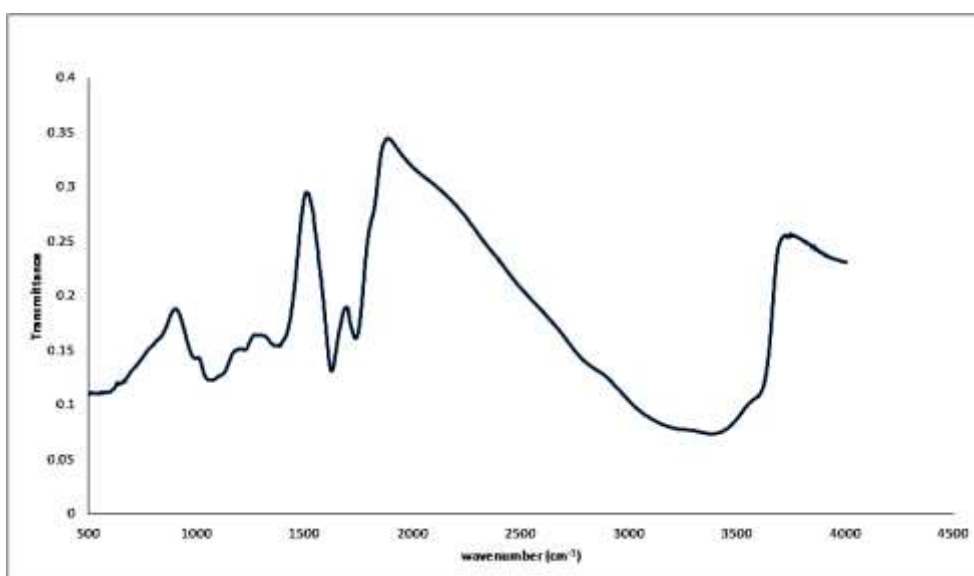
GO با استفاده از روش Hummer سنتز شد [۲۴]. در این روش یک گرم پودر گرافیت (Merck) با ۶ گرم KMnO_4 در مخلوطی از ۵۰ میلی لیتر محلول غلیظ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (با نسبت ۹:۱) ترکیب شد. ماده سنتز شده توسط TEM، رامان و FTIR مورد ارزیابی قرار گرفت که با تفاسیر مطرح شده در تحقیقات مختلف مطابقت داشت [۲۳ و ۲۵]. در شکل ۲، طیف رامان GO نشان داده شده است. تصویر TEM و آنالیز FTIR نیز به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده‌اند که مربوط به تعداد کمی از لایه‌های GO می‌باشند.

۲-۴- فرآیند استخراج فاز جامد یون‌های فلزی

پیش تغلیظ یون‌های فلزی مورد بررسی از محلول مدل سازی شده (قبل از آشکار سازی در نمونه‌های حقیقی) انجام گرفت. مقدار مورد نیاز از GO در ستون قرار گرفته و آماده‌سازی گردید. pH محلول ۱۰۰ میلی لیتری از نمونه (شامل $10 \mu\text{g L}^{-1}$ از یون‌های فلزی) با استفاده از بافر آمونیوم کلرید بر روی مقدار ۹/۰ تنظیم و $50 \mu\text{L}$ از محلول MMOC (با غلظت $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) به آن افزوده شد. محلول نمونه پس از تنظیم pH و سرعت جریان بهیبه از ستون عبور داده شد. عریان سازی ستون از یون‌های فلزی نیز به وسیله محلول $3/0 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 صورت پذیرفت و مقدار یون‌های موجود در محلول حاصل توسط FAAS مشخص گردیدند.



شکل ۳: تصویر TEM نانوغرافن اکسید سنتز شده



شکل ۴- طیف FTIR نانوغرافن اکسید سنتز شده

۲-۵- آماده سازی نمونه‌های حقیقی

روش پیشنهادی در این تحقیق برای نمونه‌های مختلف آب مورد استفاده قرار گرفته است. نمونه‌ها در بطری‌های پلی اتیلنی جمع آوری شده و توسط فیلتر غشایی سلولزی (Millipore) با اندازه حفرات $0.45 \mu\text{m}$ صاف شدند. نزدیک به ۵۰ mL نمونه در بشر ریخته شده و ۸ میلی لیتر HNO_3 و ۳ میلی لیتر H_2O_2 (۳۰٪) برای حذف و تخریب مواد آلی به آنها افزوده شد. نمونه‌ها در حال به هم خوردن حرارت داده شدند تا پس از تبخیر به یک دهم حجم اولیه خود برسند. پس از تنظیم pH بر روی مقدار ۹، فرآیند پیش تغلیظ به شرحی که ذکر شد در مورد آنها انجام شده و غلظت گونه‌های آنالیت توسط FAAS تعیین گردید.

۲۰ گرم نمونه همگن خاک (و برای نمونه‌های خون مقدار ۲۰ میلی لیتر) در یک بشر ۲۰۰ میلی لیتری قرار گرفته و توسط ۱۰ میلی لیتر HNO_3 غلیظ هضم شد. سپس ۲ میلی لیتر HClO_4 (۷۰٪) به آن افزوده شده و حرارت داده شد. محتویات بشر

توسط یک کاغذ صافی Whatman No.40 صاف شده و با انتقال به ارلن ۲۵۰ میلی لیتری و تنظیم pH به مقدار مطلوب، توسط آب مقطر تا خط نشانه ارلن رقیق سازی شد. سپس فرآیند پیش تغلیظ گفته شده در مورد آن به اجرا درآمد [۲۶]. آماده سازی نمونه‌های گوجه فرنگی طبق گزارشات عنوان شده در مقالات صورت گرفت [۲۷]. برای این منظور ۲۰ گرم گوجه در کروزه سیلیکاتی به مدت ۳ ساعت در هات پلیت حرارت داده شد و مواد حاصل در کوره تا دمای °C ۶۵۰ حرارت داده شدند. ماده حاصل سرد شده و در ۱۰ میلی لیتر HNO₃ غلیظ و ۳ میلی لیتر H₂O₂ (۳۰٪) حل شد و مجدداً ۲ ساعت دیگر در کوره حرارت داده شد. باقی مانده نهایی در ۳ میلی لیتر HCl غلیظ و در حدود ۲ تا ۴ میلی لیتر پرکلریک اسید (۷۰٪ وزنی) حل شده و به طور کامل حرارت داده شد. جامد حاصل در آب حل شده و پس از صاف شدن و تنظیم pH با افزودن KOH یا HCl مورد فرآیند پیش تغلیظ قرار گرفت.

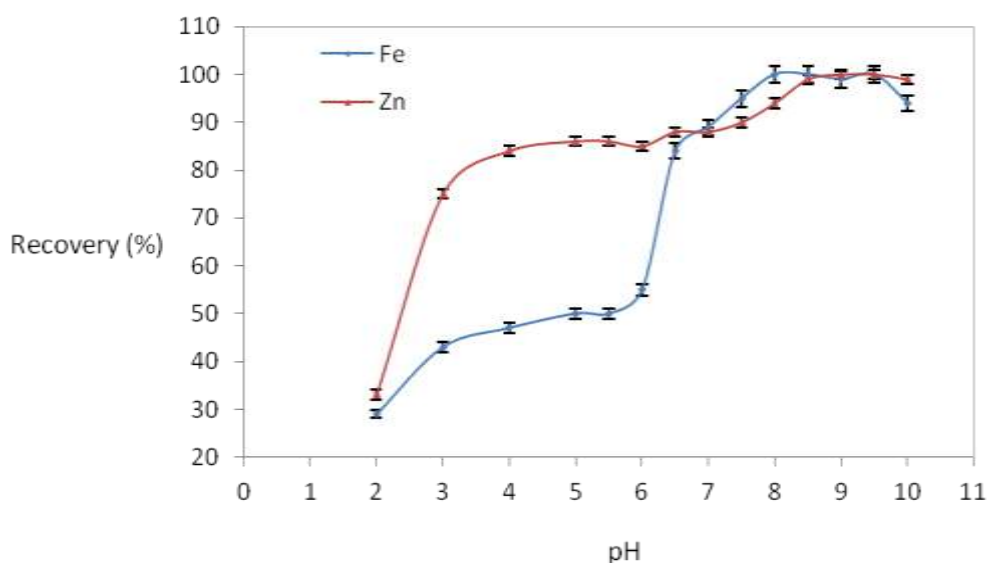
برگ‌های اسفناج خریداری شده از یک فروشگاه زنجیره‌ای در تهران پس از شستشو به مقدار ۵ گرم وزن شده و توسط نیتریک اسید غلیظ هضم شدند. در ادامه نیز حرارت داده و خشک شدند. در این مرحله و در صورت نیاز می‌توان مجدداً ۵ میلی لیتر HNO₃ به آن افزود تا محلول کاملاً شفاف شود. برای اطمینان از هضم کامل نمونه یک میلی لیتر محلول HCl با غلظت mol L⁻¹ ۰/۱۲ نیز به آن افزوده شد. پس از سرد کردن نمونه تا دمای اتاق، محلول هضم شده با آب مقطر تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر رقیق شده و با روش توضیح داده شده مورد آنالیز قرار گرفت [۲۸].

۳- بحث و نتیجه‌گیری

برای استخراج مطلوب‌تر یون‌های فلزی، ضریب توزیع بالای عامل کمپلکس دهنده از اهمیت به سزایی برخوردار است. به نظر می‌رسد حضور اتم‌های الکترون دهنده‌ای همچون N و O در ساختار انعطاف پذیر MMOC، افزایش پایداری و گزینش پذیری کمپلکس‌های Fe(III) و Zn را (در مقایسه با سایر فلزات و به ویژه فلزات قلیایی و قلیایی خاکی) به دنبال دارد [۲۹-۳۱]. برای بررسی ماهیت و ساختار کمپلکس ایجاد شده بین یون‌های فلزی و MMOC، مقدار مشخصی از یون‌های Fe(III) و Zn در استونیتریل در معرض MMOC قرار گرفته و مطالعات طیف سنجی و هدایت سنجی بر روی آنها انجام گرفت. نتایج حاصل بیانگر تشکیل کمپلکس با نسبت یک به یک در بین گونه‌های مذکور بود.

۳-۱- مطالعه اثر pH بر روی جذب یون‌های فلزی

به منظور بررسی اثر pH در بازیابی یون‌های فلزی، چند آزمایش در شرایط یکسان و در pHهای بین ۲ تا ۱۰ انجام شد که نتایج حاصل در شکل ۵ نشان داده شده است. لازم به ذکر است که برای تنظیم pH هر محلول از HNO₃ و NaOH استفاده شد.



شکل ۵- اثر pH بر روی بازیابی یون‌های فلزی (براساس پنج مرتبه تکرار آزمایش)

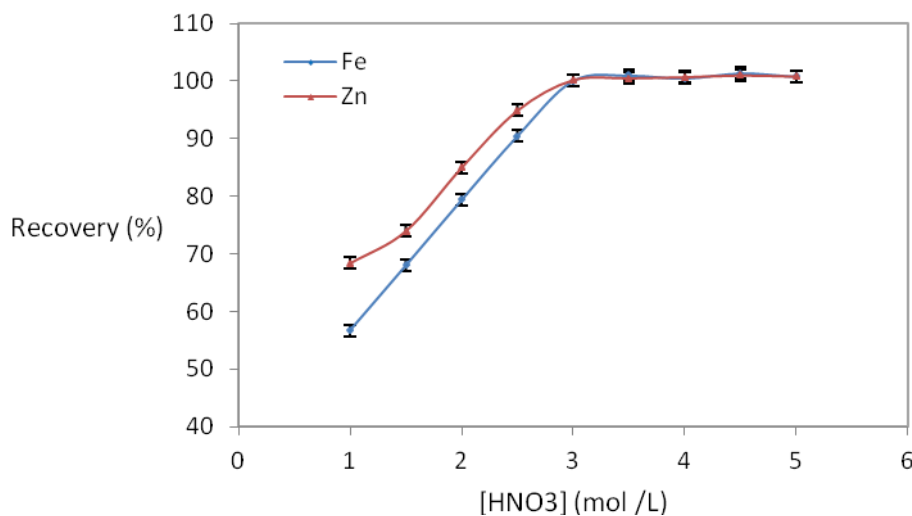
همان‌گونه که از دو نمودار رسم شده مشخص است، بازیابی کمی (بزرگ‌تر از ۹۵٪) برای Zn در محدوده pH بین ۸/۵-۱۰ صورت گرفته و در مورد Fe(III) نیز این بازیابی در محدوده pH بین ۹/۵-۸ انجام می‌شود. یون‌های فلزی در مقادیر بالاتر pH با یون OH^- تشکیل کمپلکس داده و به شکل رسوب در می‌آیند. بنابراین با تغییر میزان بازدارنده آنها، بازیابی‌شان نیز کاهش خواهد یافت. کاهش مشاهده شده در محیط اسیدی (به ویژه در مورد Fe(III)) ممکن است به دلیل پروتونه شدن N و O موجود در ساختار MMOC و در نتیجه جلوگیری از تشکیل کمپلکس باشد (این امر ناشی از رقابت بین یون‌های هیدروژن با یون‌های فلزی برای پیوند یافتن با MMOC است). بنابراین از pH برابر با ۹/۰ به عنوان مقدار بهینه در آزمایشات بعدی استفاده شد.

۲-۳- تأثیر مقدار عامل کمپلکس کننده

نتایج آزمایش‌های صورت گرفته نشان دهنده عدم بازیابی کمی یون‌های آنالیت بدون حضور عامل کمپلکس دهنده بودند. اما با افزایش محلول $10^{-1} \times 1/0$ از MMOC و افزایش حجم آن به بالاتر از ۴ میلی لیتر میزان بازیابی افزایش یافت. لذا این حجم (۴ mL) از MMOC برای انجام فرآیند جداسازی/پیش تغلیظ کافی بوده و به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد. ضمن آنکه در حجم‌های بیشتر، مقدار بازیابی به کمتر از ۹۵٪ رسید که رقابت جذب سطحی بین کیلیت MMOC - فلز و MMOC اضافی موجود در محلول عامل این رفتار است [۳۲ و ۳۳]. بر همین اساس مطالعات بعدی با استفاده از ۳/۰ میلی لیتر MMOC صورت گرفت.

۳-۳- مطالعه شوینده‌های گوناگون

در این قسمت تأثیر غلظت‌های مختلف از محلول نیتریک اسید بر روی شویس یون‌های آنالیت مورد مطالعه ارزیابی گردید. همان گونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود می‌توان یون‌های آنالیت جذب شده بر روی نانو گرافن اکسید را توسط محلول HNO_3 با غلظت $3/0 \text{ mol L}^{-1}$ به خوبی شست. از طرفی برخلاف برخی از مقالات نیازی به استفاده از HNO_3 در استون و سپس حرارت دادن محلول تا 35°C (برای خارج کردن استون از محیط) نیست [۳۴ و ۳۵]. در غلظت‌های کمتر از $3/0 \text{ mol L}^{-1}$ مقدار اسید مصرفی برای شویس کامل گونه‌ها کافی نیست. با بیشتر شدن غلظت اسید از این مقدار نیز تأثیر مثبت یا منفی در میزان بازیابی مشاهده نشد. لذا در ادامه تحقیق از همین غلظت برای محلول اسید شوینده استفاده گردید.



شکل ۶- اثر غلظت‌های مختلف از HNO_3 به عنوان شوینده در بازیابی یون‌های آنالیت (براساس پنج مرتبه تکرار آزمایش)

۳-۴- اثر سرعت جریان نمونه و شوینده

سرعت جریان عبور نمونه نه تنها بر روی بازیابی آنالیت‌ها مؤثر است، بلکه مدت زمان کلی فرآیند آنالیز را نیز در کنترل خود دارد. بنابراین تأثیر این پارامتر با عبور محلول‌های 50 میلی لیتری از نمونه (با غلظت $1/0 \mu\text{g L}^{-1}$ از کاتیون‌های مورد بررسی) از ستون با سرعت جریان‌های $15 - 1 \text{ mL min}^{-1}$ بررسی گردید [۱۰]. نتایج ارائه شده در جدول ۱ موید این نکته هستند که در محدوده سرعت $9 - 1 \text{ mL min}^{-1}$ ، میزان استخراج مستقل از سرعت جریان نمونه است. اما با افزایش سرعت به بالاتر از 9 mL min^{-1} با کاهش بازیابی یون‌های فلزی مواجه می‌شویم. علت این امر ممکن است مربوط به برخوردهای ناکافی و نامناسب (به دلیل مدت زمان کم انجام فرآیند) یون‌های فلزی و جاذب در هر تعادل باشد. لذا در بقیه مراحل تحقیق از سرعت جریان 9 mL min^{-1} عبور برای نمونه استفاده شد. اثر سرعت جریان شویس بر روی بازیابی آنالیت‌ها نیز با استفاده از 5 میلی لیتر HNO_3

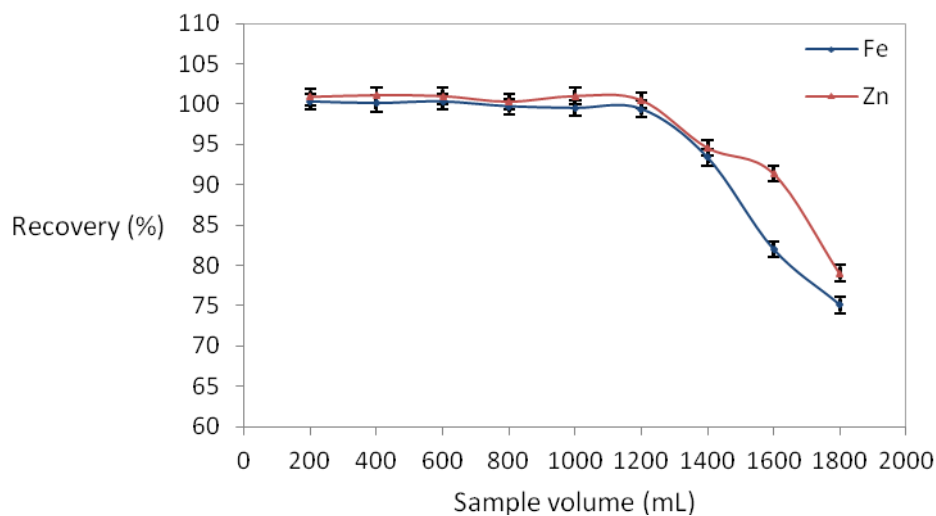
با غلظت $3/0 \text{ mol L}^{-1}$ بررسی شد. نتایج موجود در جدول ۱، نشان دهنده امکان بازیابی کمی آنالیت‌ها با تغییر سرعت جریان شویش در محدوده $1 - 3/5 \text{ mL min}^{-1}$ هستند. در سرعت‌های بالاتر، عامل شوینده فرصت کافی برای جدا کردن یون‌های Fe(III) و Zn از کیلیت‌های تشکیل شده را ندارد. بنابراین سرعت $3/5 \text{ mL min}^{-1}$ به عنوان سرعت جریان بهینه شوینده انتخاب شد.

جدول ۱. اثر سرعت جریان محلول‌های نمونه و شوینده

Sample flow rate (mL min^{-1})	Recovery (%)		Eluent flow rate (mL min^{-1})	Recovery (%)	
	Fe	Zn		Fe	Zn
3	99±1	98±2	1.5	99±2	100±1
5	100±1	99±3	2	99±2	98±1
7	99±3	101±1	2.5	100±2	101±3
9	101±2	100±2	3	98±1	99±2
11	91±1	89±1	3.5	101±3	100±2
13	78±1	75±3	4	84±1	87±1
15	64±1	62±1	4.5	67±1	69±1

۵-۳- اثر حجم محلول نمونه

به دلیل غلظت‌های پایین یون‌های فلزی در نمونه‌های حقیقی (و در نتیجه ضرورت استفاده از نمونه‌هایی با حجم زیاد)، لازم است مقادیر فلزی ناچیز در این حجم از نمونه‌ها به حجم‌های کوچک‌تری منتقل شوند تا فاکتور پیش تغلیظ بالاتری به دست آید [۲۷]. برای این منظور حجم‌های متفاوتی از نمونه که با حل شدن $1/0 \mu\text{g}$ از یون‌های فلزی در حجم‌های مختلفی از آب (در محدوده $100 - 2000 \text{ mL}$) به دست آمده بود، در شرایط بهینه تحت فرآیند معرفی شده در تحقیق قرار گرفتند. نتایج حاصل در شکل ۷ نشان داده شده‌اند.



شکل ۷- اثر حجم نمونه در بازیابی نمونه‌های مورد بررسی (براساس پنج مرتبه تکرار آزمایش)

حسب نتایج به دست آمده، بازیابی کمی آنالیت‌ها تا حجم ۱۲۰۰ میلی لیتر به خوبی انجام گرفت و از آن پس رو به کاهش گذاشت. با توجه به حجم ۵ میلی لیتری شوینده نهایی و حجم بهینه ۱۲۰۰ میلی لیتری از نمونه، فاکتور پیش تغلیظ ۲۴۰ برای آنالیت‌ها به دست آمد. با افزایش حجم محلول نمونه به بالاتر از ۱۲۰۰ میلی لیتر، ممکن است مقدار اسید مورد استفاده (۵ میلی لیتر) برای فرآیند شویش کافی نبوده و بازیابی کاهش یابد. اما عبور حجم زیاد محلول نمونه از روی جاذب نیز می‌تواند منجر به جدا شدن مقداری از گونه‌های آنالیت از سطح جاذب شود که در نتیجه آن، با کاهش میزان بازیابی مواجه می‌شویم.

۳-۶- اثر یون‌های مزاحم

مزاحمت احتمالی حاصل از یون‌های فلزات قلیایی، قلیایی خاکی و همچنین آنیون‌های موجود در نمونه برای بررسی امکان بازیابی گزینش‌پذیر یون‌های مورد مطالعه ارزیابی شد. برای این منظور ۱۰۰ میلی لیتر محلول حاوی $15/0 \mu\text{g}$ از یون‌های Fe(III) و Zn همراه با یک یا چند یون مزاحم با غلظت‌های گوناگون تهیه شد. بازیابی این فلزات در شرایط بهینه اندازه‌گیری و نتایج حاصل در جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است غلظت‌های ۵۰ تا ۲۰۰۰۰ برابری یون‌های مختلف بر بازیابی یون‌های Fe(III) و Zn تأثیر زیادی نداشته و موجب خطایی کمتر از $\pm 5\%$ شدند که قابل صرف‌نظر کردن خواهد بود.

جدول ۲. اثر یون‌های مزاحم در بازیابی یون‌های فلزی مورد مطالعه

Ion	Concentration ratio	Recovery (%)	
		Fe(III)	Zn
Na^+	20000	99±1	100±2
K^+	10000	100±2	102±1
Mg^{2+}	5000	99±2	99±1
Ca^{2+}	5000	102±1	101±2
Al^{3+}	1000	101±2	99±2
Mn^{2+}	200	98±2	98±2
Co^{2+}	50	98±1	97±1

۳-۷- ظرفیت بازداری

برای تعیین ظرفیت بازداری ۱۰۰ میلی لیتر محلول نمونه که حاوی مقادیر متفاوتی از Fe(III) و Zn بود تهیه گردید و pH آن با استفاده از بافر آمونیوم کلرید به مقدار ۹ رسید. پس از اجرای فرآیند توصیف شده در مورد آن، با رسم منحنی غلظت محلول یون‌ها نسبت به جرم یون‌های جذب شده (برحسب mg) در هر گرم از GO، مقادیر ۶/۹ و ۶/۶ (بر حسب mg g^{-1}) به ترتیب برای یون‌های Fe(III) و Zn به دست آمد.

۳-۸- دامنه خطی و حد تشخیص روش پیشنهادی

منحنی کالیبراسیون مربوط به یک محلول نمونه برای یون‌های Fe(III) و Zn به ترتیب در محدوده‌های ۰/۰۲-۲/۵۰ و ۰/۲۰-۲/۲۰ (برحسب $\mu\text{g mL}^{-1}$) با ضرایب تصحیح ۰/۹۹۹۹ و ۰/۹۹۹۸ خطی بود. ضمن آنکه حد تشخیص (LOD) تحقیق SPE ارائه شده در شرایط بهینه برای این یون‌ها به ترتیب ۰/۲۲ و ۰/۲۸ (ng mL^{-1}) به دست آمد. اطلاعات کامل در جدول ۳ مشاهده می شود.

جدول ۳. ویژگی‌های تجزیه‌ای روش پیشنهادی در شرایط بهینه برای هر عنصر

Element	Linear range ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	LOD (ng mL^{-1})	Load capacity (mg g^{-1})	RSD (%)	Recovery (%)
Fe	0.02-2.50	0.22	6.9	1.8	98.4
Zn	0.01-2.20	0.28	6.6	1.7	97.5

۳-۹- آنالیز مواد مرجع

برای ارزیابی صحت روش پیشنهادی از سنجش مستقیم مواد مرجع استاندارد TMDA-54.4 (حاوی آهن)، SLEW-3 (حاوی روی) و SLRS-4 (حاوی هر دو یون ذکر شده) با مقادیر مشخص از یون‌های مورد مطالعه استفاده شد. مطابقت خوب پاسخ‌های به دست آمده با مقادیر گزارش شده برای مواد مرجع نشان از صحت مطلوب این روش دارند (جدول ۴).

جدول ۴. تعیین مقدار یون‌ها در مواد مرجع استاندارد با استفاده از روش SPE پیشنهادی

Analyte	CRM	Certified Value ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Found Value ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recovery (%)
Fe	TMDA-54.4 fortified lake water	382	379 ± 2	99.2
	SLRS-4 river water	103 ± 5	102 ± 3	99.0
Zn	SLEW-3	0.20 ± 0.04	0.20 ± 0.1	100.0
	SLRS-4 river water	0.93 ± 0.10	0.91 ± 0.06	97.8

۳-۱۰- آنالیز نمونه‌های حقیقی

به منظور بررسی اثر بافت نمونه‌ها بر روی میزان کارایی فرآیند پیش تغلیظ، از روش اسپایک کردن نمونه‌ها استفاده گردید. لذا روش مطرح شده در تحقیق برای تشخیص و آشکارسازی یون‌های Fe(III) و Zn در نمونه‌های گوناگون شامل آب، خون، گوجه فرنگی، اسفناج و نمونه‌های خاک مورد استفاده قرار گرفت. مقادیر بازیابی این یون‌ها در جدول ۵ نشان داده شده‌اند که بین

۱۰۳/۵ - ۱۰۰/۰٪ می باشند. بالا بودن مقدار بازیابی نسبی نشان دهنده آن است که بافت نمونه‌ها اثر ناچیزی بر روی کارایی روش داشته است. به این ترتیب روش پیشنهادی به خوبی برای ماتریس‌های ذکر شده قابل استفاده خواهد بود.

۴- نتیجه گیری

برای پیش تغلیظ آنالیت‌های مورد نظر در یک نمونه، به کارگیری جاذب‌هایی با مساحت سطح زیاد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است تا بتوانند مقادیر بیشتری از آنالیت را در سطح خود جذب کنند. نانو ساختارها علاوه بر داشتن این ویژگی، دارای سرعت عمل و بازدهی بالایی بوده و پایداری شیمیایی، مکانیکی و حرارتی قابل توجهی نیز دارند. از طرفی امکان اصلاح آنها با مواد دیگر و گروه‌های عاملی متعدد، می‌تواند موجب ارتقای ویژگی‌های گفته شده گردد. در این بین، نانو ساختارهای کربنی همچون فولرن، نانو لوله‌های کربنی و به ویژه گرافن بیشتر مورد توجه بوده و به دفعات به عنوان جاذب به کار گرفته شده‌اند. نانو لوله‌های کربن در مقایسه با کربن فعال دارای ظرفیت جذب و انتخاب‌پذیری بالاتری بوده و در نتیجه برای انجام فرآیند به مقدار کمتری از آنها احتیاج داریم [۳۶]. اما گرافن با دارا بودن تک لایه‌های کربنی، امکان جذب آنالیت‌ها را در هر دو سطح خود فراهم آورده است. این در حالی است که فولرن‌ها و نانو لوله‌های کربنی چنین امکانی را نداشته و جذب در آنها فقط محدود به دیواره داخلی‌شان می‌باشد. ضمن آنکه پایداری حرارتی و مکانیکی زیاد، بازدهی اقتصادی بالای فرآیند و امکان استفاده مجدد از جاذب‌ها (حتی در حدود ۵۰ مرتبه) بر جذابیت‌های به کارگیری این نانو ذرات افزوده است [۳۷]. لازم به ذکر است که عدم استفاده از کاتالیست‌های فلزی در تولید گرافن از صفحات گرافیت، امکان دستیابی به نانو ساختارهایی خالص‌تر را (در مقایسه با نانو لوله‌های کربنی و کاتالیست‌های فلزی همراه آنها) فراهم ساخته است.

در تحقیق حاضر، یک تکنیک SPE ساده، ارزان قیمت و در عین حال سازگار با محیط زیست برای پیش تغلیظ یون‌های Zn و Fe(III) در نمونه‌های مختلف توسعه یافته است که براساس جذب سطحی کیلیت‌های یون فلزی - MMOC بر روی نانوغرافن اکسید سنتز شده صورت می‌پذیرد و سپس آشکارسازی یون‌ها توسط FAAS انجام می‌شود. نتایج تحقیق حاکی از امکان استخراج گزینش پذیر آنالیت‌ها در محیطی با pH برابر با ۹ از محلول حاوی یون‌های فلزات قلیایی، قلیایی خاکی، فلزات واسطه و یون‌های سنگین است. در جدول ۶ نتایج حاصل از این تحقیق با روش‌های ارائه شده در سایر مقالات [۲، ۲۶، ۲۷، ۳۸-۴۱] مورد مقایسه قرار گرفته است.

استفاده از نانوغرافن اکسید به عنوان یک جاذب نانو ساختار برای پیش تغلیظ یون‌های Fe(III) و Zn دارای مزایای متعددی است. علاوه بر مزایای ذکر شده برای استفاده از نانو ساختارهای کربنی به عنوان جاذب، این روش در مقایسه با کارهای قبلی نسبتاً سریع‌تر است. ضمن آنکه حد تشخیص‌های پایین و فاکتورهای پیش تغلیظ ۲۴۰ از مهم‌ترین مزایای آن برای آنالیز نمونه‌های حاوی مقادیر بسیار ناچیز از یون‌های آنالیت است. ضمن آنکه تعیین مقادیر جزئی یون‌های فلزی در نمونه‌های آب،

خون، خاک، گوجه فرنگی و اسفناج با استفاده از روش پیشنهادی به خوبی صورت پذیرفته است. از طرفی در صورت نیاز به استفاده مجدد از جاذب، امکان آن فراهم بوده و این امر منجر به توجیه پذیری اقتصادی در صورت به کار گیری این فرآیند خواهد بود.

جدول ۵. بررسی مقدار بازمیابی یون های فلزی مورد مطالعه در برخی از نمونه های حقیقی

Ion	Mineral water			Waste water		
	Added ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Found ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Recovery (%)	Added ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Found ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Recovery (%)
Fe	0	N.D.a	-	0	0.079	-
	0.2	0.204	102.0	0.2	0.286	103.5
Zn	0	N.D.	-	0	0.136	-
	0.2	0.203	101.0	0.2	0.342	103.0
Ion	Blood sample			Tomato		
	Added ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Found ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Recovery (%)	Added ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Found ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Recovery (%)
Fe	0	0.350	-	0	1.94	-
	0.1	0.454	104.0	0.5	2.43	98.0
Zn	0	0.176	-	0	0.72	-
	0.1	0.280	104.0	0.5	1.23	102.0
Ion	Spinach			Soil sample		
	Added ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Found ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Recovery (%)	Added ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Found ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Recovery (%)
Fe	0	0.370	-	0	0.136	-
	0.1	0.473	103.0	0.1	0.236	100.0
Zn	0	0.145	-	0	0.122	-
	0.1	0.247	102.0	0.1	0.223	101.0

جدول ۶. مقایسه روش پیشنهادی با برخی از روش های گزارش شده در مقالات مختلف

Adsorbent	Element	pH	Eluent	PFa	LODb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ref
MWCNTs	Fe, Cu, Mn, Pb	9.0	HNO ₃ (1.0 mol L ⁻¹)	20	3.5-8.0	2
Alumina-sodium dodecyl sulfate/meso-phenyl bis(indolyl) methane	Cu, Zn, Pb, Fe	7.0	HNO ₃ (4.0 mol L ⁻¹)	292	0.68-0.77	26
Duolite XAD 761/2-(2,4-dichlorobenzylideneamino) benzothiol	Cr, Co, Cu, Fe, Ni, Zn	7.0	HNO ₃ (4.0 mol L ⁻¹)	150	1.4-209	27
Amberlite XAD-2010/sodium diethyldithiocarbamate	Mn, Co, Ni, Cu, Cd, Pb	6.0 (8.0 for Mn)	HNO ₃ in acetone (1.0 mol L ⁻¹)	100	0.08-0.26	38
Sodium dodecyl sulfate-coated PVC/ bis(2-hydroxyacetophenone-1,4-butanediimine	Cd, Cu, Cr, Co, Fe, Pb, Zn	7.0	HNO ₃ (3.0 mol L ⁻¹)	50	1.2-3.1	39
Amberlite XAD-16/3-((2,6-dichlorophenyl)(1H-indol-3-yl)methyl)-1H-indole	Cu, Zn, Mn	5.0	HNO ₃ (4.0 mol L ⁻¹)	225	1.5-2.6	40
MWCNTs/Di-(2-ethyl hexyl phosphoric acid + tri-n-octyl phosphine oxide	Cu, Ni, Zn	5.0	HNO ₃ (2.0 mol L ⁻¹)	25	40-60	41
Graphene/MMOC	Fe, Zn	9.0	HNO ₃ (3.0 mol L ⁻¹)	240	0.22-0.28	This work

۵- مراجع

- [1] M. Jahangiri and H. Bargahinasab, *J. Of Applied Chemistry*, **52** (1398) 229, in Persian.
- [2] S. G. Ozcan, N. Satiroglu and M. Soylak, *Food Chem. Toxicol.* **48** (2010) 2401.
- [3] M. R. Ganjali, M. R. Pourjavid, L. Haji-gha Babaei and M. Salavati-Niasari, *Quim. Nova* **27** (2004) 213.
- [4] M. Fathi and D. Almasifar, *J. Of Applied Chemistry*, **43** (1396) 151, in Persian.
- [5] P. N. Nomngongo, J. C. Ngila, S. M. Musyoka, T. A. M. Msagati and B. Moodley, *Anal. Methods* **5** (2013) 3000.
- [6] P. Pohl, H. Stecka and P. Jamroz, *Anal. Methods* **4** (2012) 125.
- [7] X. Zhu, H. M. YU, H. Jia, Q. Wu, J. Liu and X. Li, *Anal. Methods* **5** (2013) 4460.
- [8] E. Baher, H. Mighani, S. Ehsani and A. Kamali, *J. Of Applied Chemistry*, **59** (1400) 185, in Persian.
- [9] M. R. Ganjali, M. R. Pourjavid, L. Haji-gha Babaei and M. Salavati-Niasari, *Ann. Chim. Rome* **94** (2004) 447.
- [10] B. Yang, Q. Gong, L. Zhao, H. Sun, N. Ren, J. Qin, J. Xu and H. Yang, *Desalination* **278** (2011) 65.
- [11] Ş. Tokalioğlu, T. Oymak and Ş. Kartal, *Anal. Chim. Acta* **511** (2004) 255.
- [12] Y. Jiang, Y. Wu, J. Liu, X. Xia and D. Wang, *Microchim. Acta* **161** (2008) 137.
- [13] Ş. Tokalioğlu, H. Büyükbaş and Ş. Kartal, *J. Braz. Chem. Soc.* **17** (2006) 98.
- [14] J. P. Pancras and B. K. Puri, *Anal. Bioanal. Chem.* **374** (2002) 1306.
- [15] A. A. Ensafi, S. Rabiei, B. Rezaei and A. R. Allafchian, *Anal. Methods* **5** (2013) 3903.
- [16] A. Zarnegarian and D. Elhamifar, *J. Of Applied Chemistry*, **59** (1400) 85, in Persian.
- [17] L. Zhang, T. Huang, M. Zhang, X. Guo and Z. Yuan, *J. Hazard. Mater.* **157** (2008) 352.
- [18] V. A. Lemos, L. S. G. Teixeira, M. A. Bezerra, A. C. S. Costa, J. T. Castro, L. A. M. Cardoso, D. S. Jesus, E. S. Santos, P. X. Baliza and L. N. Santos, *Appl. Spectrosc. Rev.* **43** (2008) 303.
- [19] O. M. Kalfa, Ö. Yalçinkaya and A. R. Türker, *J. Hazard. Mater.* **166** (2009) 455.
- [20] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Mater.* **6** (2007) 183.
- [21] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim and H. L. Stormer, *Solid State Commun.* **146** (2008) 351.
- [22] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak and K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 016602.
- [23] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts and R. S. Ruoff, *Adv. Mater.* **41** (2010) 1.
- [24] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskil, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu and J. M. Tour, *ACS Nano* **4** (2010) 4806.

- [25] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 187401.
- [26] M. Ghaedi, K. Niknam, A. Shokrollahi, E. Niknam, H. R. Rajabi and M. Soylak, *J. Hazard. Mater.* **155** (2008) 121.
- [27] F. Marahel, M. Ghaedi, M. Montazerzohori, M. Nejati Biyareh, S. Nasiri Kokhdan and M. Soylak, *Food Chem. Toxicol.* **49** (2011) 208.
- [28] M. Ezoddin, F. Shemirani, K. Abdi, M. Khosravi Saghezchi and M. R. Jamali, *J. Hazard. Mater.* **178** (2010) 900.
- [29] M. Soylak and L. Elci, *J. Trace Microprobe Tech.* **18** (2000) 397.
- [30] M. Ghaedi, M. Montazerzohori and M. Soylak, *J. Hazard. Mater.* **142** (2007) 368.
- [31] M. R. Pourjavid and A. Akbari Sehat, *J. Membr. Sep. Technol.* **1** (2012) 9.
- [32] G. Yang, W. Fen, C. Lei, W. Xiao and H. Sun, *J. Hazard. Mater.* **162** (2009) 44.
- [33] M. Tuzen, K. Parlar and M. Soylak, *J. Hazard. Mater. B* **121** (2005) 79.
- [34] M. Soylak, İ. Narin, L. Elçi and M. Doğan, *Fresenius Environ. Bull.* **8** (1999) 14.
- [35] N. Burham, *Desalination* **249** (2009) 1199.
- [36] S. Dahane and M. D. Gil Garcia, *J. Chromatogr. A* **1297** (2013) 17.
- [37] B. T. Zhang and X. Zheng, *Anal. Chem. Acta* **784** (2007) 1.
- [38] C. Duran, A. Gundogdu, V. N. Bulut, M. Soylak, L. Elci, H. Basri Sentürk and M. Tüfekci, *J. Hazard. Mater.* **146** (2007) 347.
- [39] F. Marahel, M. Ghaedi, A. Shokrollahi, M. Montazerzohori and S. Davoodi, *Chemosphere* **74** (2009) 583.
- [40] M. Ghaedi, K. Niknam, K. Taheri, H. Hossainian and M. Soylak, *Food Chem. Toxicol.* **48** (2010) 891.
- [41] S. Vellaichamy and K. Palanivelu, *J. Hazard. Mater.* **185** (2011) 1131.