



مطالعه پیش تغلیظ برای اندازه گیری مقادیر ناچیز نیکل (II) در پسابهای صنعتی توسط عامل دار شدن نانو گرافن اکساید با طیف سنجی جذب اتمی شعله ای

علی مقیمی

دانشگاه آزاد اسلامی واحد ورامین - پیشوا، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۱۱/۱۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۱۲/۱۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۱/۱۸

چکیده

در این پروژه تحقیقاتی، ابتدا گرافیت اکساید، سنتز و با استفاده از روش های FT-IR و الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) شناسایی گردید. همچنین از گرافیت اکساید، گرافن اکساید سنتز و با استفاده از روش های طیف سنجی FT-IR و الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) و تصاویر SEM شناسایی گردید. سپس گرافن اکساید توسط ۲-آمینو پیریدین به روش رفلکس عامل دار شد و شناسایی آن با استفاده از روش های طیف سنجی FT-IR، تصاویر SEM و الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) انجام گرفت. از روش استخراج فاز جامد، برای پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر ناچیز یونهای کادمیم (II) در نمونه های آبی به وسیله نانوگرافن اکساید عامل دار شده با ۲-آمینوپیریدین استفاده شد. اندازه گیری غلظت یونها در محلول به روش طیف سنجی جذب اتمی شعله ای انجام گرفت. پارامترهای مؤثر بر استخراج که عبارتند از: مقدار جاذب، مقدار و نوع حلال شوینده، زمان استخراج، اثر pH و اثر سایر کاتیونها و ... بهینه شدند. ماکزیم ظرفیت جاذب ۰/۲۹۴ میکروگرم کادمیم (II) به ازاء یک گرم جاذب به دست آمد. فاکتور تغلیظ ۱۲/۵ و مقدار LOD روش ۱/۸۴ میکروگرم برلیتر بدست آمد. محدوده خطی روش ۰/۵-۲۰ mg/L و انحراف استاندارد نسبی ۰/۸٪ بدست آمد.

واژه های کلیدی: گرافن اکساید، سنتز، عاملدار شدن، نیکل، استخراج فاز جامد.

۱. مقدمه

در اکتبر ۲۰۰۴ آندره گایم و کنستانتین نووسلوف از دانشگاه منچستر نشان دادند که می توان یک تک لایه از گرافیت را جدا کرد و آن را به شکل دیگری تبدیل نمود و ویژگی های الکترونیکی برخی لایه ها را نیز تعیین نمود. بدین ترتیب در جامعه علمی فیزیک یک شگفتی به وجود آمد.

*عهده دار مکاتبات: علی مقیمی

نشانی: دانشگاه آزاد اسلامی واحد ورامین - پیشوا، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تلفن: ۰۷۱۳۳۵۴۵۰۱-۷ پست الکترونیک: E-mail: alimoghimi@iauvaramin.ac.ir

این تک لایه از گرافیت، گرافن نامیده شد [۱]. در جولای ۲۰۰۵ این دو محقق اندازه گیری های الکتریکی روی این تک لایه را منتشر کردند [۲]. در سال ۲۰۰۷ فیلز سنکال و همکارانش بر روی سنتز جاذب پلیمری جدید و استفاده از آن در پیش تغلیظ کادمیم و نیکل در نمونه های آبی کار کردند. در این کار، رزین تیواوره سولفون آمید، سنتز و شناسایی شد و به عنوان یک ماده جذبی جدید برای اندازه گیری های نیکل و سرب در نمونه آب مورد استفاده قرار گرفت. بهینه سازی شرایط تجربی مانند pH، مقدار رزین، زمان تماس، حجم نمونه اول و حجم شوینده نهایی انجام شد. طیف سنجی جذب اتمی شعله ای برای اندازه گیری مقادیر ناچیزی از فلز استفاده شد. در نتیجه بازیابی های ۶۰۰ و ۳۶۰ بدست آمد و روش پیشنهادی برای نیکل و سرب غنی سازی شد [۳].

در سال ۱۳۸۶ محمد حسین سلمانی و همکارانش در دانشکده بهداشت یزد مقدار آرسنیک و نیکل در آب مصرفی شهر یزد را با روش بهینه شده جذب اتمی کوره گرافیتی مورد بررسی قرار دادند و تعداد ۲۰ نمونه آب از شبکه آب آشامیدنی و آب مصرفی صنعتی شهر یزد را جمع آوری کردند. نمونه ها به آزمایشگاه منتقل و pH آنها به کمتر از ۳ تثبیت گردید تا مرحله اندازه گیری انجام شود محلول های استاندارد تهیه و دستگاه جذب اتمی مجهز به کوره گرافیتی با آنها استاندارد شد. دمای بهینه شده اتمی کردن آرسنیک و نیکل به ترتیب ۱۴۰۰ و ۲۶۰۰ درجه سانتیگراد به دست آمد. میانگین مقدار آرسنیک و نیکل برای آب آشامیدنی شبکه توزیع به ترتیب $2/88 \pm 0/91$ و $3/35 \pm 0/79$ و در دیگر آبهای مصرفی $6/67 \pm 1/32$ و $7/21 \pm 1/02$ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش مقدار آرسنیک و نیکل موجود در آب شرب شهر یزد کمتر از حد مجاز است و مقدار آنها در آبهای مصرفی صنعتی کمی بیشتر از ۵ میکروگرم بر لیتر می باشد [۲۴-۱۰].

در سال ۱۳۸۷ مریم پیروزمند و همکارانش در دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرری میکرو استخراج مقادیر ناچیز نیکل از نمونه های آب و اندازه گیری با طیف سنجی اتمی را انجام دادند. در این کار روش استخراج مایع - مایع پخشی برای استخراج و پیش تغلیظ یونهای نیکل در نمونه آبی و اندازه گیری به وسیله اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله ای به کار برده شد. دی تیزون به عنوان لیگاند برای تشکیل یک کمپلکس هیدروفوب با یونهای نیکل بکار گرفته شد، تا یونهای نیکل از فاز آبی به آلی استخراج شوند عوامل موثر بر استخراج از جمله pH، غلظت لیگاند، نوع و حجم حلال پخش کننده و استخراج کننده، زمان تعادل، اثر نمک و تداخل گرهای بهینه شد. در شرایط بهینه با پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر از نمونه حد تشخیص ۱/۶۴ ppb، فاکتور غنی سازی ۶۵، انحراف استاندارد نسبی ۱/۷٪ و منحنی تجزیه ای در محدوده ۹۰۰-۱۰ میکرو گرم بر لیتر خطی بوده است. این روش برای اندازه گیری یونهای نیکل در نمونه های حقیقی آب بکار برده شده است [۵].

در این پژوهش برای پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر ناچیز یون های سرب (II) در نمونه های آبی از عامل دار شدن نانو گرافن اکساید جهت بهبود عمل استخراج استفاده شد. اندازه گیری غلظت یون Pb^{2+} در محلول های آبی به روش طیف سنجی جذب اتمی شعله ای انجام گرفت.

۲. بخش تجربی

۲-۱. دستگاه ها و وسایل مورد نیاز

هیتر استیر و همزن مغناطیسی مارک AREX ترازوی دیجیتالی با دقت ۳ رقم اعشار مدل CY۳۶۰ از شرکت CITIZEN ساخت کشور Poland دستگاه سانتریفیوژ مارک Hettich و مدل A 32 TOFIX دستگاه pH متر مارک HANNA و مدل HIA۳۱۴۱، دستگاه تراسونیک (Ultrasonic Cleaner) کمپانی ELMA آلمان، دستگاه آون خلاء مدل Memert ساخت کشور آلمان، شیکر مدل Fan azma gostar دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM، مدل EM ۳۲۰۰ و ساخت شرکت KYKY، اسپکتروفتومتر FT-IR مدل Broker Tensor، دستگاه طیف سنجی جذب

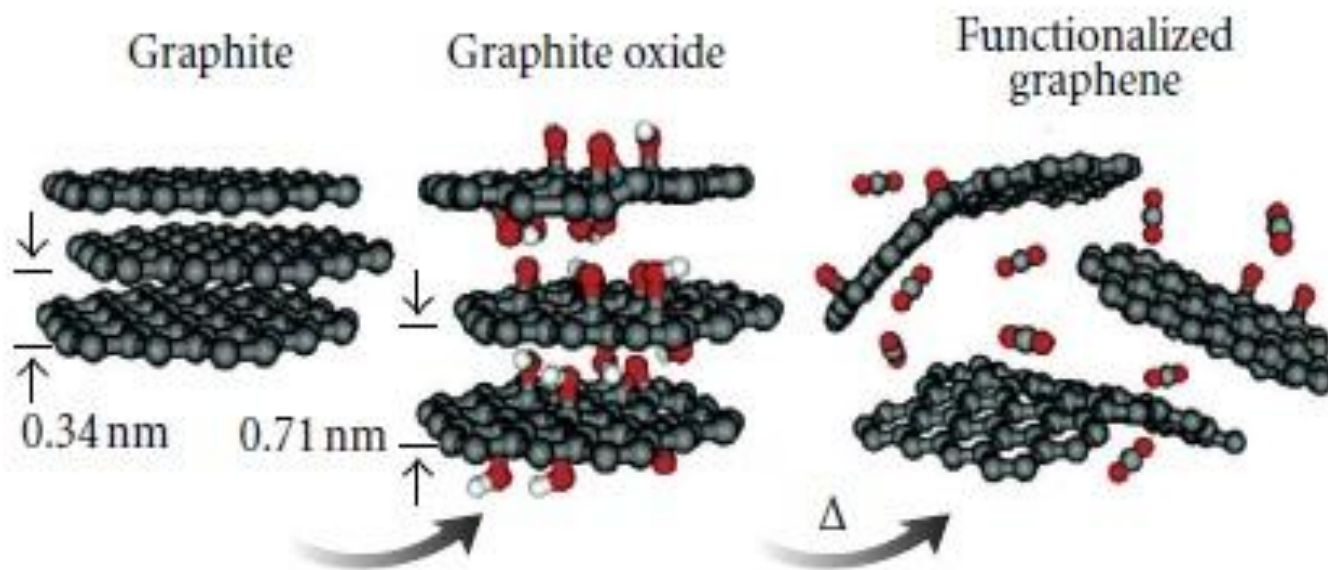
اتمی شعله ای مدل ۶۷۰ A-A و مارک Shinadza با سوخت هوا - استیلن مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه طیف سنجی پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) مدل PW ۱۸۰۰ و ساخت کارخانه PHILIPS.

۲-۲. مواد مورد نیاز

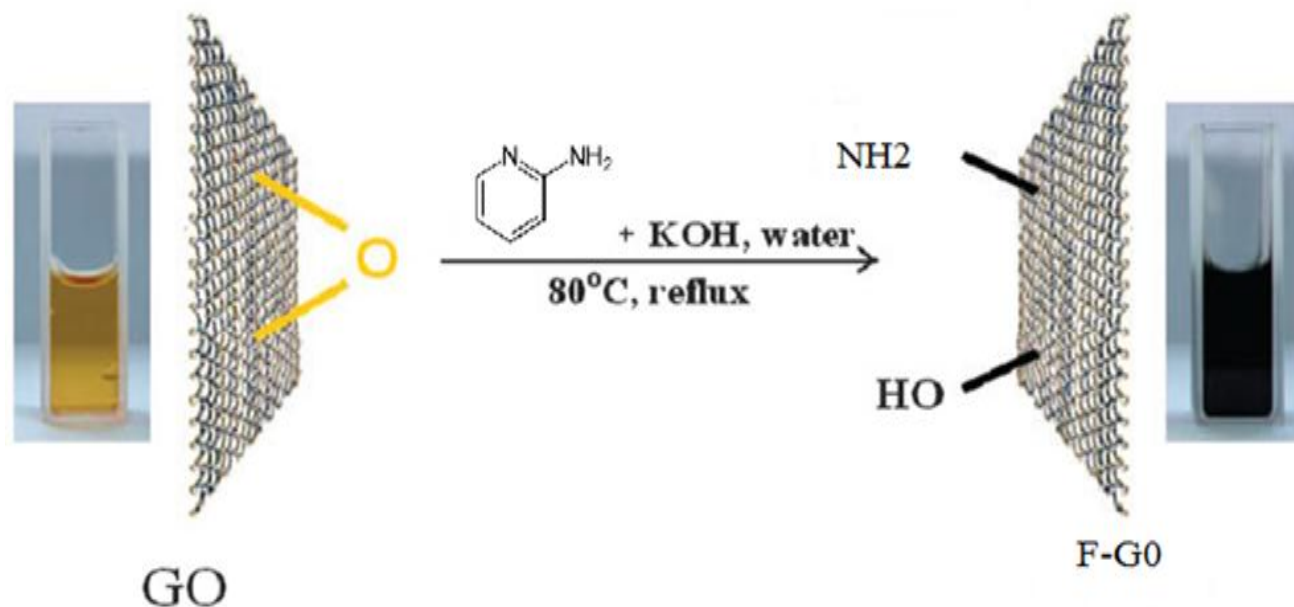
گرافیت (تهیه شده از شرکت Merck)، پتاسیم کلرات (تهیه شده از شرکت Merck)، تری اتیلن تترا آمین (تهیه شده از شرکت Merck)، مواد شیمیایی: تمامی اسید های مورد استفاده (اسید نیتریک، اسید سولفوریک، اسید استیک) از شرکت مرک بودند و دارای درجه خلوص تجزیه ای AG بودند. آمونیاک، سرب نترات، سود دارای خلوص تجزیه ای بوده و تهیه شده از شرکت مرک بوده اند. تری اتیلن تترا آمین به عنوان لیگند استفاده شده تهیه شده از شرکت مرک بوده اند.

۲-۳. عامل دار کردن گرافن اکساید

۰/۱ گرم از نانو گرافن اکساید را توسط ترازو توزین کرده و داخل بشر ۲۵۰ mL ریخته شده سپس ۰/۲g از لیگاند ۲-آمینو پیریدین توسط ترازو توزین شده و داخل بشر ریخته شده و به مواد ۲۰۰ mL آب دیونیزه اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۱۳۰۰۰ دور در دقیقه در هموژنایزر قرار داده سپس ۰/۲g KOH توسط ترازو توزین شده و به مواد هموژن شده اضافه شده و مواد به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج التراسونیک با توان ۱۴۰ وات قرار گرفت. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰°C رفلکس شد و توسط آب و اتانول شسته و خشک شد شکل (۲۰۱). با توجه به طیف IR مشخص شده است که گروه های آمین روی نانو جاذب جایگزین شده اند [۶].



شکل ۱. عامل دار شدن گرافن اکساید



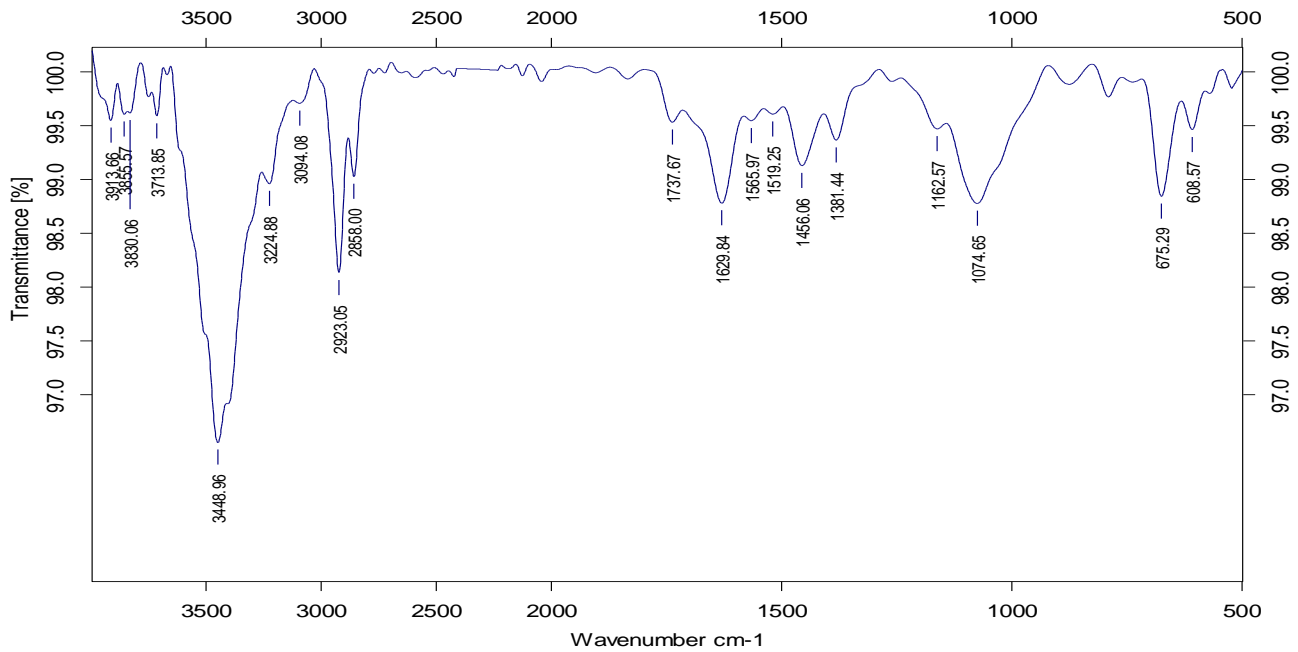
شکل ۲. عامل دار شدن گرافن اکساید با ۲-آمینو پیریدین

۴-۲. استخراج و بازیابی Ni^{2+}

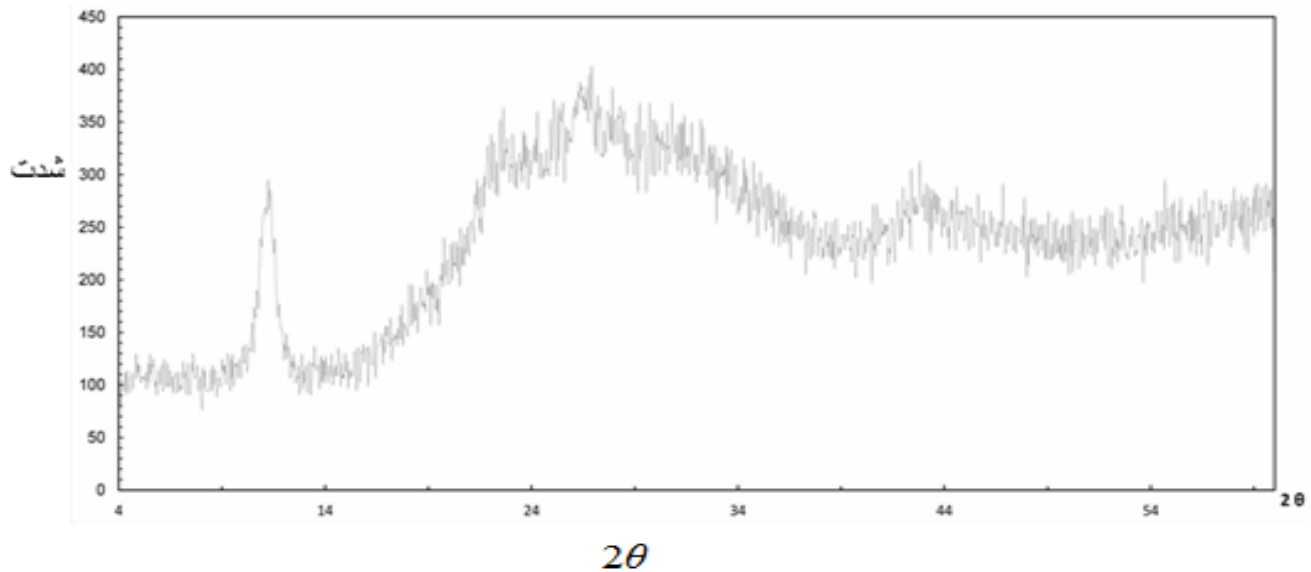
روش استخراج و بازیابی یون نیکل به وسیله گرافن اکساید عامل دار شده به شرح زیر می باشد: ۵۰mL از محلول ۰/۲ppm که در pH=۶ نسبت به Ni^{2+} تنظیم شده را تهیه کرده و مقدار ۵mg گرافن اکساید عامل دار شده به آن اضافه گردید. مخلوط حاصل را به مدت ۱۵ دقیقه توسط همزن مغناطیسی همزده و سپس سانتریفیوژ شده و در نهایت جاذب را با ۸mL اسید نیتریک ۲M شسته شده و غلظت یون Ni^{2+} در محلول سانتریفیوژ شده به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای تعیین گردید. در شکل (۳) طیف FT-IR نمونه گرافن اکساید عامل دار شده آورده شده است. در طیف FT-IR این نمونه نوار شاخص $3448cm^{-1}$ مربوط به گروه OH گرافن اکساید است و پیک های $2923cm^{-1}$ و $2858cm^{-1}$ مربوط به گروه های متقارن و نامتقارن CH_2 است که در گرافن اکساید عامل دار شده پیوند زده شده است و پیک $1162cm^{-1}$ مربوط به اضافه شدن گروه آمینی به گرافن اکساید است. همچنین شدت C-O در $1074cm^{-1}$ کاهش یافته است نسبت به طیف FT-IR گرافن اکساید، ترکیب ۲-آمینو پیریدین روی گرافن اکساید سنتز شده باند شده است پیوند C=N حلقه در ناحیه 1629 قرار گرفته است و پیوند N-H به خوبی در ناحیه 3444 قرار گرفته است و پیوند C=C در ناحیه $1555/97$ قرار گرفته است و با توجه به نتایج به دست آمده مشخص است که این ترکیب به خوبی با گرافن اکساید باند شده است.

۴-۵. پراش اشعه ایکس XRD گرافن اکساید عامل دار شده

طیف XRD این ترکیب در شکل ۴ نشان داده شده است. در طیف XRD پیک مشاهده شده، با پیکهای مربوط به فاز ترکیب گرافن اکساید به طور کامل همخوانی دارد و با توجه به عامل دار شدن گرافن اکساید باید انتظار پیک کوتاه را داشته باشیم که این مساله به خوبی در این طیف وجود دارد و این به دلیل قرار گرفتن گروه های آمینی روی گرافن اکساید است.



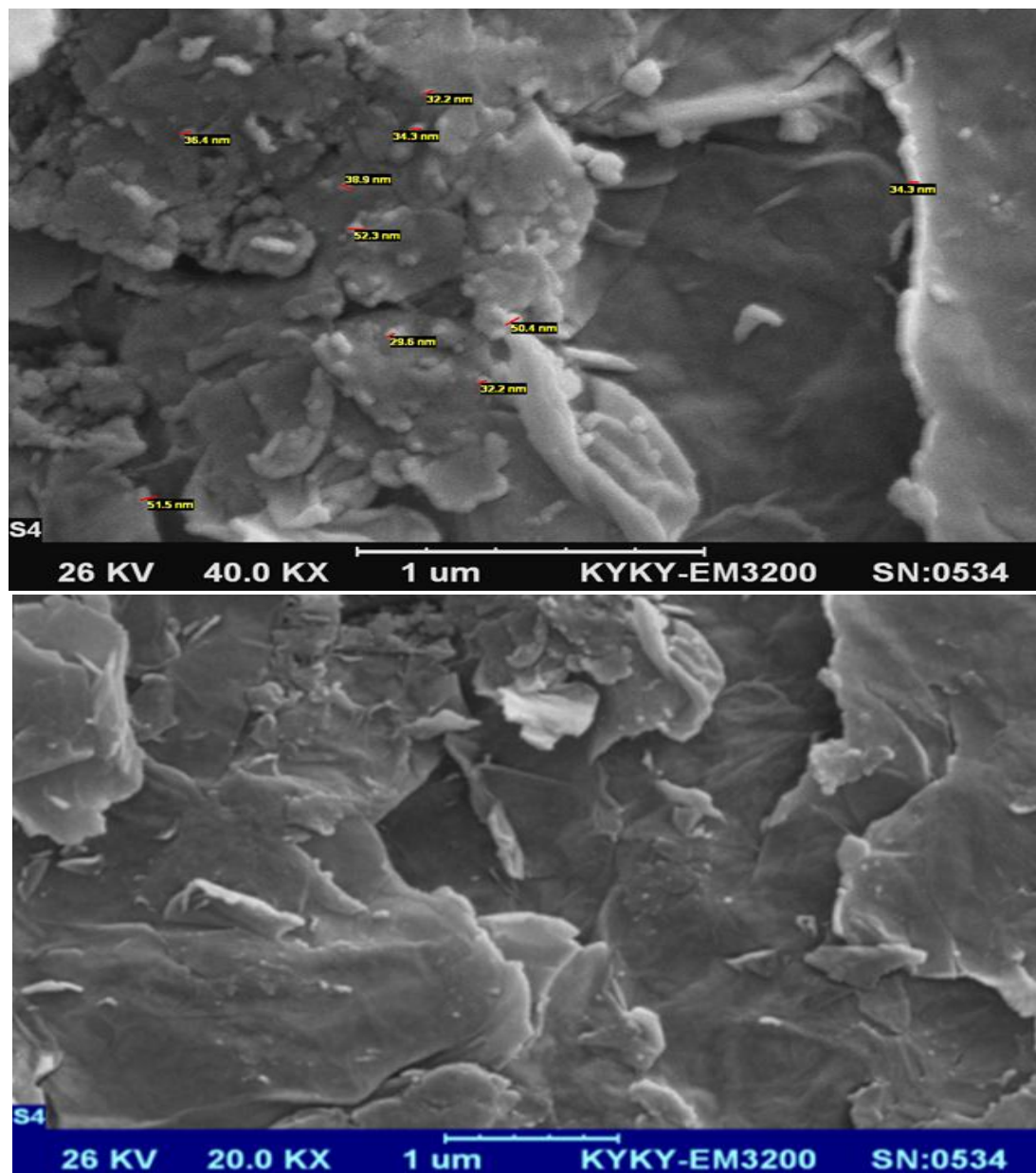
شکل ۳. طیف FT-IR گرافن اکسید عامل دار شده



شکل ۴. الگوی پراش اشعه ایکس گرافن اکسید عامل دار شده

۲-۶. تصویر SEM گرافن اکسید عامل دار شده

نتایج حاصل از تصویر SEM نمونه نشان می‌دهد گرافن اکسید بر روی سطح، ساختار لایه یکنواخت و ورقه ورقه ای دارد و گروه عاملی روی گرافن اکسید در بزرگنمایی ۱۰۰۰، ۲۰۰۰ و ۴۰۰۰ برابر نشان داده شده است که دارای شکل کروی با میانگین اندازه ذرات در حدود ۲۹ تا ۵۱ نانومتر است. تصویر SEM این ترکیب در شکل (۵) آورده شده است.



شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی جاذب گرافن اکساید عاملدار شده با ۲-آمینو پیریدین

۲-۷. بررسی نتایج بدست آمده بر روی نمونه های حقیقی

پس از اینکه شرایط بهینه روش بدست آمد، به منظور بررسی قابل اجرا بودن روش روی نمونه های حقیقی، مقدار کادمیم در چند نمونه مختلف از نمونه های آبی و بیولوژیکی در حجم حد (۵۰۰ میلی لیتر) مورد اندازه گیری قرار گرفت، در مرحله اول خود نمونه بدون افزایش مقدار مشخصی از یون کادمیم (II) روش کار جذب و شستشو صورت گرفت و به دستگاه تزریق شد که مشخص شد دستگاه جذب قابل توجهی را نشان نمی دهد. در بار دوم با افزایش یون کادمیم (II) مطابق روش ارائه شده تغلیظ و جداسازی انجام شد. در واقع برای تعیین مقدار مشخصی از کادمیم موجود در نمونه های آب از روش افزایش استاندارد استفاده شد. نتایج این آنالیز در (جدول ۱) نشان داده شده است. همچنان که دیده می شود در نمونه های آبی، در آب رودخانه جاجرود نسبت به نمونه های آبی مورد آزمایش مقدار بیشتری کادمیم وجود دارد ولی در نمونه آب

آشامیدنی شهرری مقدار کمتری کادمیم موجود است، می توان به کارایی و قدرت پیش تغلیظ و اندازه گیری کادمیم پی برد. در نمونه ی پساب صنعتی میزان قابل توجهی کادمیم یافت شد که با دستگاه جذب اتمی شعله ای بررسی شده است و این دستگاه می تواند برای اندازه گیری کادمیم در نمونه های آبی به کار رود.

جدول (۱) نتایج اندازه گیری کادمیم در نمونه های حقیقی

نمونه	میکروگرم نیکل اضافه شده	جذب اتمی (شعله)	جذب اتمی (کوره)
آب شهر	۰	N.D ^{الف}	N.D
	۲۰/۰۰	۲۰/۰۹(۰/۳) ^ب	۲۸/۰۸(۱/۸)
آب رودخانه جاجرود	۰	۱۵/۰۰(۱/۴)	۱۷/۰۹(۲/۳)
	۲۰/۰۰	۳۶/۶(۱/۴)	۳۵/۴۲(۲/۵)
پساب کارخانه رنگ	۰	۴۷/۰۶(۱/۰)	۴۶/۳۱(۱/۲)
	۲۰/۰۰	۶۲/۰۹(۱/۵)	۶۲/۱۹(۲/۲)
پساب دانشگاه شهرری	۰	۳۹/۰۳(۱/۳)	۳۹/۱۷(۱/۵)
	۲۰/۰۰	۴۹/۰۶(۱/۶)	۴۹/۸۰(۲/۳)
نمونه سنتزی حاوی یونهای، $Co^{2+}, Pb^{2+}, Na^+, Al^{3+}$ $Ba^{2+}, Ca^{2+}, Cu^{2+}$ به غلظت $۰/۲ \mu g$	۰	N.D	N.D
	۲۰/۰۰	۳۷/۶۲(۱/۱)	۳۷/۶۰(۱/۵)

الف) Not Detect (قابل تشخیص نیست).
ب) RSD مربوط به سه بار تکرار آزمایش است.

۳. نتیجه گیری

مطالعات تجربی مشخص کرد در مورد جاذب گرافن اکساید عامل دار شده با ۲-آمینو پیریدین نکات جالبی می توان به دست آورد. بهترین pH برای حذف فلز نیکل برابر با ۶ و راندمان استخراج مناسب است. از این تحقیق چنین نتیجه گیری می شود که راندمان استخراج فلز سنگین نیکل بستگی به pH و مقدار جاذب و زمان اختلاط و حضور سایر کاتیون ها در محلول دارد. با توجه به کمی و تکرار پذیر بودن روش و بالا بودن راندمان استخراج و بازیابی امکان استفاده، از این ترکیب برای پیش تغلیظ و یا حذف مقادیر نیکل در محلول های آبی وجود دارد. آزمایشات صورت گرفته جذب یون در نانو گرافن اکساید عامل دار شده مورد بررسی را تأیید می نماید. به نظرمی رسد با توجه به آزمایشات صورت گرفته می توان از این جاذب به خوبی در جهت حذف یون های فلزی نیکل در محلول آبی استفاده نمود. می تواند در آینده موضوع تحقیقی مناسبی برای بررسی باشد. نتایج حاصل از تصویر SEM نمونه نشان می دهد گرافن اکساید بر روی سطح ساختار لایه یکنواخت و ورقه ای دارد و گروه عاملی که دارای گروه آمینی است بر روی گرافن اکساید قرار گرفته و میانگین اندازه ذرات در حدود ۲۹ تا ۵۱ نانومتر مشاهده شد. سنتز

گرافن اکسید با استفاده از روش استادن مایر نسبت به روش های هامر بهتر می باشد، طبق الگوی پراش اشعه ایکس نشان می دهد مقدار گرافیت اکسید نشده و ناخالصی در محیط کم تر بوده است.

۴. مراجع

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dobonos, *Science.*, 78 (2004) 306.
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, *Nature.*, 24 (2005) 438.
- [3] B.F. Senkal, M. Ince, E. Yavuz, M. Yaman, *Talanta.*, 72 (2007) 962.
- [۴] ملک. سلمانی، متوسلیان. و کیلی، فصلنامه پژوهشی دانشکده بهداشت یزد. یزد (۱۳۸۹).
- [۵] احمدی. پیروزمند، کارگشا. آزاد، همایش ملی یافته های نوین شیمی در صنعت و پزشکی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرری، تهران (۱۳۸۷).
- [6] A. Moghimi, *Chinese Journal of Chemistry*, 25 (2007) 640.
- [7] A. Moghimi, *Chinese Journal of Chemistry*, 25 (2007) 1536.
- [8] A. Moghimi, *Chinese Journal of Chemistry*, 25.(2007) 1842.
- [9] A. Moghimi, M.J. Poursharifi, *Asian Journal of Chemistry*, 20 (2008) 5109.
- [10] A. Moghimi, S. Esfanjani, H. Mazloomifar, *Asian Journal of Chemistr.*, 24 (2012) 312.
- [11] M.J. Poursharifi, A. Moghimi, *Asian Journal of Chemistry*, 24 (2012) 112.
- [12] A. Moghimi, *Journal of Chemical Health Risk.*, 2 (2012) 67.
- [13] A. Moghimi, *Journal of Chemical Health Risk.*, 1 (2012) 25.
- [14] A. Moghimi, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 6 (2012) 331.
- [15] A. Moghimi, *Journal of Chemistry*, 1 (2012) 12.
- [16] A. Moghimi, M. Abdouss, H. Mosalaie, *Int J Bio-Inorg Hybd Nanomat*, 1 (2012) 47.
- [17] M.J. Poursharifi, A. Moghimi, *Oriental Journal of Chemistry*, 28 (2012) 379.
- [18] A. Moghimi, M.J. Poursharifi, *Oriental Journal of Chemistry*, 28 (2012) 203.
- [19] A. Moghimi, *Journal of Chemical Health Risks*, 2 (2012) 322.
- [20] A. Moghimi, R. Ghiasi, S. Behrouzinia, *International Journal of Fundamental Physical Sciences*, 1 (2011) 112.
- [21] A. Moghimi, M.J. Poursharifi, *Asian Journal of Chemistry*, 23 (2011) 3870.
- [22] N. Tajodini, A. Moghimi, *Asian Journal of Chemistry*, 23 (2011) 4186.
- [23] S. Behrouzinia, M. Zand, A. Namdar, H. Rahimi, A. Moghimi, *International Journal of Fundamental Physical Sciences*, 1 (2011) 67.
- [24] R. Ghiasi, A. Moghimi, *Journal of Structural Chemistry*, 52 (2011) 683.
- [25] A. Moghimi, M.J. Poursharifi, *Australian Journal of Basic & Applied Sciences*, 5 (2011) 120.
- [26] A. Moghimi, *World Applied Sciences Journal*, 12 (2011) 2252.
- [27] P. Makipour, A. Moghimi, R. GHIASI, *Oriental Journal of Chemistry*, 26 (2010) 797.
- [28] S. Ghammamy, S. Khorsandtabar, A. Moghimi, H. Sahebalzamani, *Journal of the Mexican Chemical Societ.*, (2009) 41.
- [29] A. Moghimi, A. Gazal, *Oriental Journal of Chemistry*, 24 (2008) 397.
- [30] H. Aref-Azar, A. Moghimi, *Oriental Journal of Chemistry*, 23 (2007) 437.
- [31] S. Ghammamy, K. Mehrani, Z. Javanshir, A. Moghimi, F. Shabaani, *Oriental Journal of Chemistry*, 15 (2007) 61.
- [32] A. Moghimi, *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*, 5 (2014) 99.