



حذف یون CrO_4^{2-} در پسابهای صنعتی توسط عامل دار شدن نانوذرات فعال مغناطیسی سبوس برنج عامل دار شده با کیتوسان و اندازه گیری آن با طیف سنجی مرئی - فرابنفش

علی مقیمی*

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

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۰۷/۱۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۰۸/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۰۹/۱۱

چکیده

در روش حاضر، ابتدا نانوذرات فعال مغناطیسی سبوس برنج عامل دار شده با کیتوسان، سنتز و با استفاده از روش های FT-IR و الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) شناسایی گردید. همچنین از زغال فعال سبوس برنج و با استفاده از روش های طیف سنجی FT-IR و الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) و تصاویر SEM شناسایی گردید. سپس زغال فعال سبوس برنج توسط کلرید آهن (II) و کلرید آهن (III) توسط آمونیاک به صورت فرو سیال مغناطیسی در آمده و سپس با کیتوسان 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 ناچیزی CrO_4^{2-} در نمونه های آبی به وسیله نانوذرات فعال سبوس برنج عامل دار شده با کیتوسان استفاده شد. اندازه گیری غلظت CrO_4^{2-} به عنوان شاخص در محلول به روش طیف سنجی مرئی فرابنفش انجام گرفت. پارامترهای مؤثر بر استخراج که عبارتند از: مقدار جاذب ۵۰ میلی گرم بر ۱۰۰ میکرو گرم کرومات، نوع حلال شوینده ۱۰ mL اسید نیتریک ۰/۱ مولار، زمان استخراج ۱۰ دقیقه، در pH برابر ۴ بدست آمد.

واژه های کلیدی: *نانوذرات مغناطیسی فعال سبوس برنج، عامل دار شدن، کیتوسان.*

۱. مقدمه

پسابهای رنگی و سمی یکی از موارد و معضلات موجود در پسابهای شهری می باشد و حذف آن با جاذبهای موثر نانوذرات فعال سبوس برنج عامل دار شده با کیتوسان در شیمی سبز می باشد. در اکتبر ۲۰۰۴ آندره گایم و کنستانتین نوسلوف از دانشگاه

*عهده دار مکاتبات: علی مقیمی

نشانی: ورامین - پیشوا - دانشگاه آزاد اسلامی، گروه شیمی

پست الکترونیک: alimoghimi@iauvaramin.ac.ir

تلفن: ۰۲۱۷۷۴۱۳۸۰

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 الکتریکی برخی لایه ها را نیز تعیین نمود. بدین ترتیب در جامعه علمی فیزیک یک شگفتی به وجود آمد. این تک لایه از گرافیت، گرافن^۱ 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 کادمیوم در نمونه های آبی کار کردند. در این کار، رزین تیواوره سولفون آمید، سنتز شناسایی شد و به عنوان یک ماده جذبی جدید برای اندازه گیری های کادمیوم و سرب در نمونه آب مورد استفاده قرار گرفت. بهینه سازی شرایط تجربی مانند: pH، مقدار رزین، زمان تماس، حجم نمونه اولیه 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 روش پیشنهادی برای کادمیوم و سرب غنی سازی شد [۳].

در سال ۱۳۸۶ محمد حسین سلمانی و همکارانش در دانشکده بهداشت یزد مقدار آرسنیک و کادمیوم در آب مصرفی شهر یزد را با روش بهینه شده جذب اتمی کوره گرافیتی مورد بررسی قرار دادند. 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 کادمیوم به ترتیب ۱۴۰۰ و ۲۶۰۰ درجه سانتی گراد به دست آمد. میانگین مقدار آرسنیک و کادمیوم برای آب آشامیدنی شبکه توزیع به ترتیب $2/88 \pm 0/91$ و $3/35 \pm 0/79$ و در دیگر آب های مصرفی $6/67 \pm 1/32$ و $7/21 \pm 11/02$ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش مقدار آرسنیک و کادمیوم موجود در آب شرب شهر یزد کمتر از حد مجاز بود و مقدار آنها در آب های مصرفی صنعتی کمی بیشتر از ۵ میکروگرم بر لیتر می باشد [۴].

در سال ۱۳۸۷ مریم پیروزمند و همکارانش در دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر ری، میکرو استخراج مقادیر ناچیز کادمیوم 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 کادمیوم 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 کادمیوم بکار گرفته شد تا یونهای کادمیوم 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 گر ها بهینه شدند. 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 میکروگرم بر لیتر خطی بوده است. این روش برای اندازه گیری یونهای کادمیوم در نمونه های حقیقی آب بکار برده شده است. [۳۸-۵].

^۱ Graphene

در سال ۲۰۱۰ ازودین و همکارانش در دانشگاه تهران برای پیش تغلیظ سرب و کادمیوم در نمونه های آب و گیاهی از نانو-آلومینا اصلاح شده به عنوان یک جاذب استخراج فاز جامد استفاده کردند. فلزات با ۲ میلی لیتر اسید نیتریک شسته و با دستگاه جذب اتمی شعله ای (FAAS) اندازه گیری شدند. پارامترهای مختلف موثر بر جداسازی و پیش تغلیظ فلزات، pH، سرعت جریان، حجم نمونه، مقدار جاذب و غلظت شوینده بود. ظرفیت های جاذب نانو-آلومینا اصلاح شده برای کادمیوم و سرب به ترتیب ۱۱/۱ و ۱۶/۴ میلی گرم بر گرم بود و با ۵۰۰/۰ میلی لیتر از نمونه فاکتورغنی سازی ۲۵۰ و حد تشخیص برای کادمیوم و سرب به ترتیب ۰/۱۷ و ۰/۱۵ میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد برای ۱۰ بار اندازه گیری به ترتیب ۲/۸ و ۳/۲ درصد بدست آمد [۱۳]. در این پژوهش برای پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر ناچیز یون های کادمیم (II) در نمونه های آبی از عامل دار شدن نانو گرافن اکساید جهت بهبود عمل استخراج استفاده شد. اندازه گیری غلظت یون Cd^{2+} در محلول های آبی به روش طیف سنجی جذب اتمی شعله ای انجام گرفت. پسابهای رنگی و سمی یکی از موارد و معضلات موجود در پساب های شهری می باشند و هدف از انجام این تحقیق، حذف یون کرومات که یک یون سرطان زا است با جاذبهای موثر نانوذرات فعال سبوس برنج عامل دار شده با کیتوسان می باشد. این جاذب، یک جاذب ساده، ارزان و سازگار با محیط زیست است.

۲. بخش تجربی

۲-۱. دستگاهها

هیتراستیر و همزن مغناطیسی مارک AREX، ترازوی دیجیتال با دقت ۳ رقم اعشار مدل 360CY از شرکت CITIZEN ساخت کشور لهستان، دستگاه سانتریفیوژ مارک Hettich و مدل A ۳۲ TOFIX، دستگاه pH متر مارک HANNA و مدل 8314IHI، دستگاه التراسونیک (Ultrasonic Cleaner) کمپانی ELMA آلمان، دستگاه آون خلاء مدل Memert ساخت کشور آلمان، شیکر مدل Fanazmagostar، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM، مدل 3200EM و ساخت شرکت KYKY، اسپکتروفتومتر FT-IR مدل Broker Tensor، دستگاه طیف سنجی جذب مرئی و فرابنفش مارک Shinadza مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه طیف سنجی پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) مدل PW 1800 و ساخت کارخانه PHILIPS و یک آهنربا ۱/۵ تسلا.

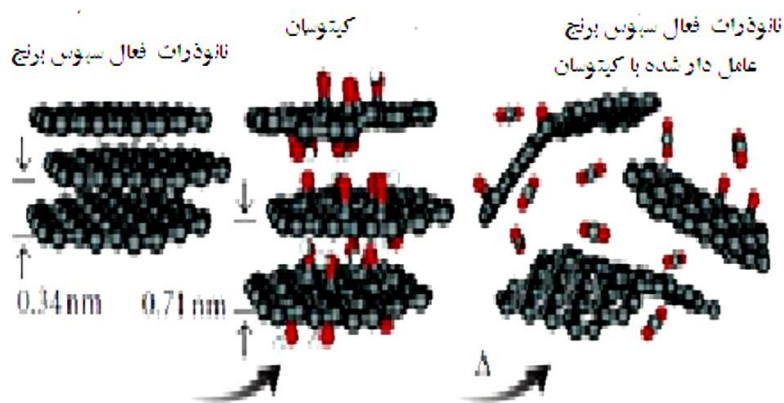
۲-۲. مواد و روش ها

سبوس برنج تهیه شده از سوپرمارکت، مواد شیمیایی از جمله تمامی اسید های مورد استفاده (اسید نیتریک، اسید سولفوریک، اسید استیک) از شرکت مرک بوده و دارای درجه خلوص تجزیه ای بودند. آمونیاک، متیل اورانژ، کیتوسان، سود دارای خلوص تجزیه ای بوده و تهیه شده از شرکت مرک بودند.

۲-۳. عامل دار کردن نانوذرات فعال سبوس برنج

۰/۱ گرم از نانوذرات فعال سبوس برنج به صورت مکانیکال نانو کرده را توسط ترازو توزین کرده و داخل بشر ۲۵۰ mL ریخته شد. سپس ۰/۲ g از لیگاند کیتوسان توسط ترازو توزین و داخل بشر ریخته شد و به مواد، ۲۰۰ mL آب دیونیزه اضافه شد و به

مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۱۳۰۰۰ دور در دقیقه در هموژنایزر قرار داده شد. سپس ۰/۲g KOH توسط ترازو توزین شده و به مواد هموژن شده اضافه شد 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 گردید. شکل‌های (۲۱) و (۲۰). با توجه به طیف IR مشخص شده است که گروه‌های کیتوسان روی نانو جاذب جایگزین شده‌اند.



شکل ۱. عامل دار شدن نانوذرات فعال سبوس برنج با کیتوسان

مراحل عامل دار کردن نانوذرات فعال سبوس برنج با کیتوسان $Fe_3O_4@ nanoARB/ Chitosan$ بصورت زیر می باشد.

الف) تهیه نانو جاذب مغناطیسی سبوس برنج فعال شده: $Fe_3O_4@ nanoARB$

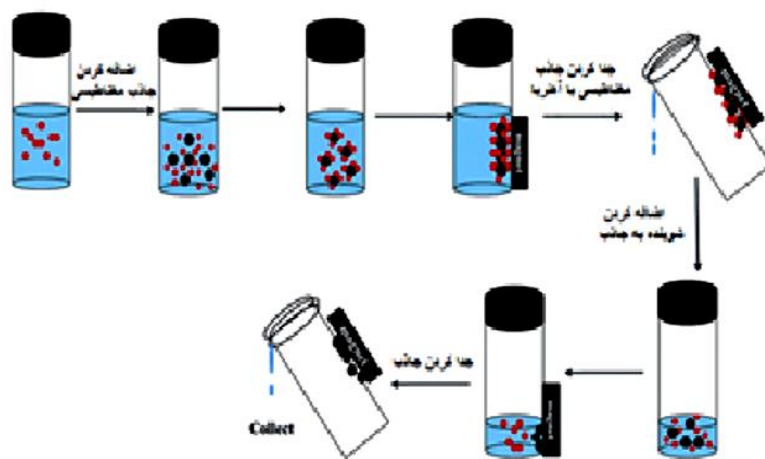
ابتدا درون یک ارلن ۰/۰۸ گرم کلرید آهن ۲ و ۰/۲۱۶ گرم کلرید آهن ۳ به ۲۰ میلی لیتر آب دیونایز اضافه می کنیم. ۰/۰۸ گرم نانوذرات فعال سبوس برنج با کیتوسان به محلول همگن خود اضافه کرده و حدود ۲۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد بر روی گرمکن گرما گزاری می کنیم. بعد از سرد شدن، مخلوط سیاه رنگ به مدت ۲۰ دقیقه در اولتراسونیک دیسپرس شد. ۱ میلی لیتر آمونیاک به محلول اولتراسونیک شده اضافه کرده و ۴۰ دقیقه بر روی گرمکن گرما گزاری انجام شد. بعد از سرد شدن محلول ۳ بار شستشو شده و به وسیله‌ی آهنربای مغناطیسی، محلول از رسوب جدا گردید.

ب) تهیه نانو جاذب مغناطیسی سبوس برنج فعال شده عاملدار شده با کیتوسان $Fe_3O_4@ nanoARB/ Chitosan$

۰/۱ گرم کیتوسان برداشته و در ارلن، محلول همگن می سازیم. سپس درون بالن ۱۰۰ میلی لیتر محلول سازی کرده و آن را به حجم ۱۰۰ میلی لیتر می رسانیم (تهیه محلول ۱۰۰ ppm). ۱ میلی لیتر از محلول ۱۰۰ ppm را برداشته و در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتر به حجم می رسانیم (تهیه محلول ۱۰ ppm). برداشتن ۴۰ میلی لیتر از محلول ۱۰ ppm و حجم رسانی (تهیه محلول ۴ ppm).

ج) بعد از خشک شدن رسوب در مرحله اول درون آن به وسیله قاشقک آن را تراشیده و با محلول کیتوسان ۴ ppm مخلوط کرده و به مدت ۵ دقیقه در التراسونیک قرار می دهیم. بشر به مدت ۳/۵ ساعت در بن ماری ۵۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت و بعد از رسوب کردن، محتوی رسوب را با میدان مغناطیسی جدا می کنیم.

نانوجاذب‌های مغناطیسی اصلاح شده به محلول حاوی آلاینده اضافه می‌شود. آلاینده در حالیکه هم زده می‌شود یا در حال سکون است جذب جذب شده و جاذب از طریق برهم کنش‌های الکترواستاتیک، تعویض یون یا جذب سطحی با آلاینده برهم کنش داشته و آنرا از محلول جدا می‌کند. جاذب به دلیل مغناطیسی بودن توسط آهن‌ریا از محلول جدا می‌شود. جاذب را می‌توان با شوینده‌های مناسب شستشو داد و آنرا بازیابی کرد. با این کار می‌توان چند بار از جاذب استفاده کرد [۲۳]. شکل زیر نحوه عملکرد جاذب مغناطیسی را نشان می‌دهد.

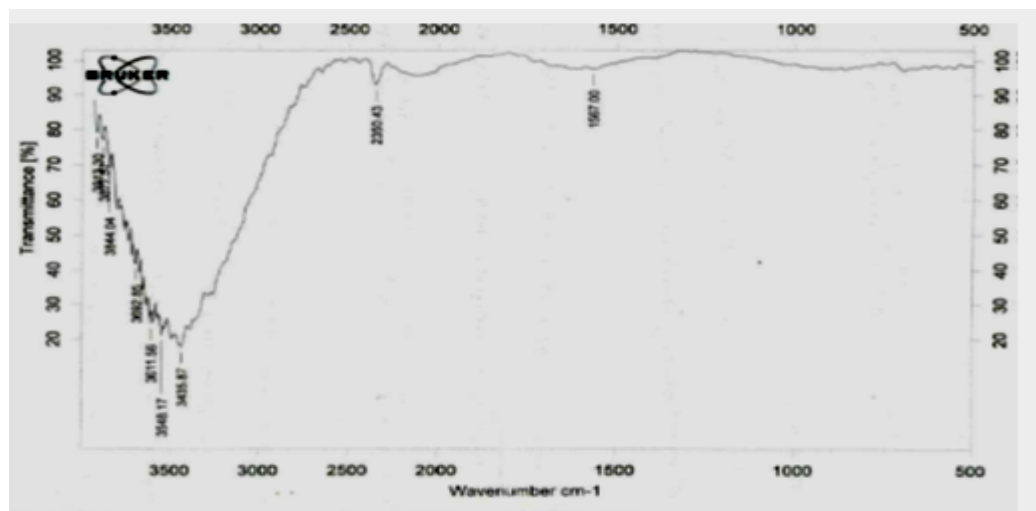


شکل ۲. نحوه انجام حذف رنگ توسط فروسیال جامد مغناطیسی

این تکنیک، یک روش جایگزین برای حذف آلاینده‌ها با جاذب‌های غیر مغناطیسی است. روشی چند مرحله‌ای جهت آنالیز مقادیر کم از نمونه پیچیده است. گرچه این روش نوعی روش استخراجی است، اما مقدار جاذب و نمونه را کاهش می‌دهد. از جمله امتیاز این تکنیک، بازده بالا، کاهش مصرف حلال، سادگی و ارزان قیمتی روش است که به دلیل کوچک بودن ابعاد روش، ظاهر شده است. حذف آلاینده‌های رنگی توسط فروسیال مغناطیسی کاربرد وسیعی در علوم متعدد از جمله محیط زیست و شیمی تجزیه دارد [۲۵].

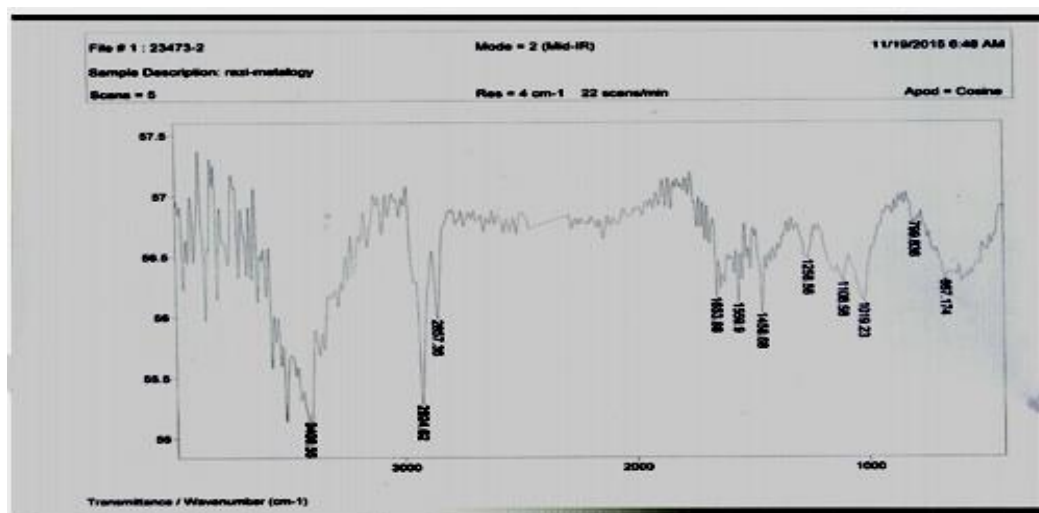
۳. نتایج و بحث

شکل ۳ و ۴ طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانوذرات فعال سبوس برنج با کیتوسان را نشان می‌دهد. این ترکیب دو نوار ارتعاش کششی مربوط به پیوند C-O متعلق به کربن متصل به گروه کربوکسیل می‌باشد که در ناحیه 1559 cm^{-1} مشاهده می‌شود. از طرف دیگر می‌توان دو نوار ارتعاش کششی مربوط به پیوند C=O گروه کربوکسیل را در ناحیه 1653 cm^{-1} ملاحظه کرد. در نهایت یک ارتعاش قوی در ناحیه 3409 cm^{-1} متعلق به ارتعاش کششی پیوند N-H نیز دیده می‌شود.



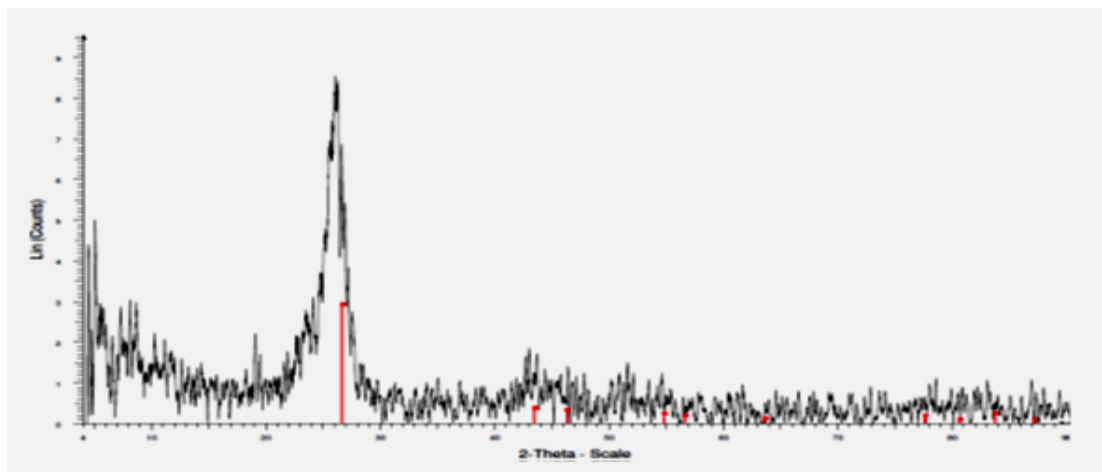
شکل ۳. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانوذرات فعال سبوس برنج با کیتوسان قبل از جذب CrO_4^{2-}

ظهور پیک‌های جذبی در 1653cm^{-1} و 1019cm^{-1} به طور واضح گروه‌های آمینی را روی نانوذرات فعال سبوس برنج با کیتوسان معرفی می‌کند.

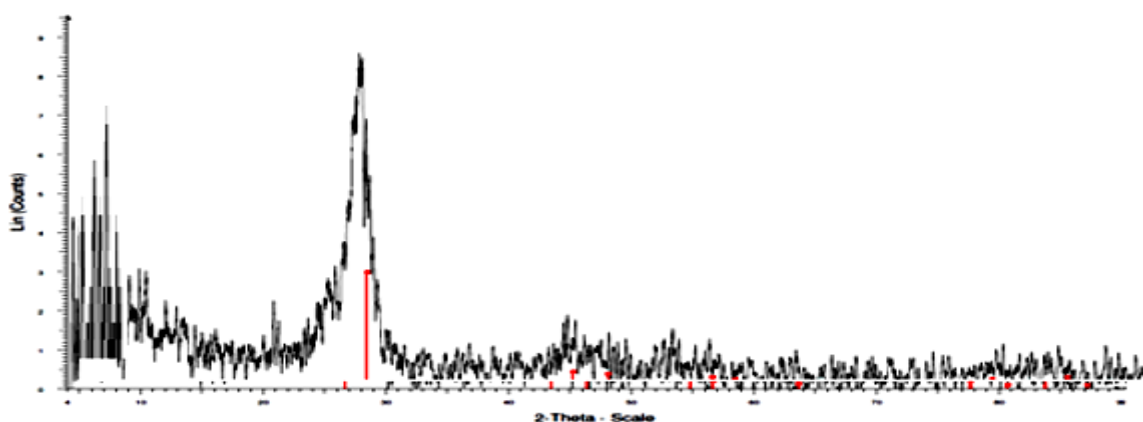


شکل ۴. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانوذرات فعال مغناطیسی سبوس برنج با کیتوسان بعد از جذب CrO_4^{2-}

شکل ۵ و ۶ الگوی پراش نانوذرات فعال سبوس برنج با کیتوسان را نشان می‌دهد که می‌توان پراش پیک $2\theta = 26/5$ را مشاهده کرد. در طیف XRD پیک مشاهده شده با پیک‌های مربوط به فاز ترکیب نانوذرات به طور کامل همخوانی دارد و با توجه به عامل دار بودن نانوذرات فعال سبوس برنج با کیتوسان باید انتظار یک پیک کوتاه داشته باشیم که این مسئله به خوبی در طیف وجود دارد و دلیل قرار گرفتن گروه‌های نانوذرات فعال سبوس برنج با کیتوسان می‌باشد. جابه جایی در 2θ نشان دهنده جذب CrO_4^{2-} می‌باشد.

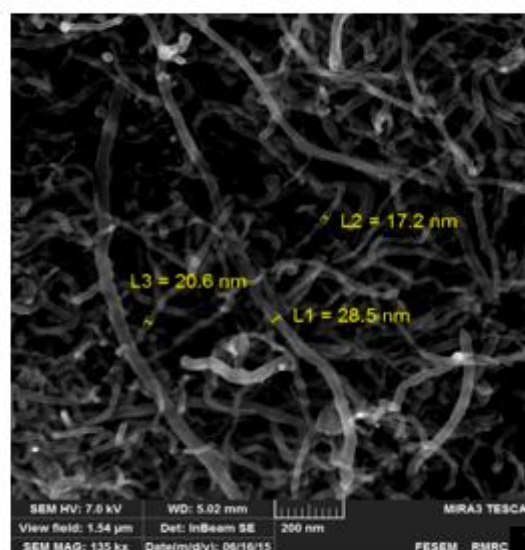
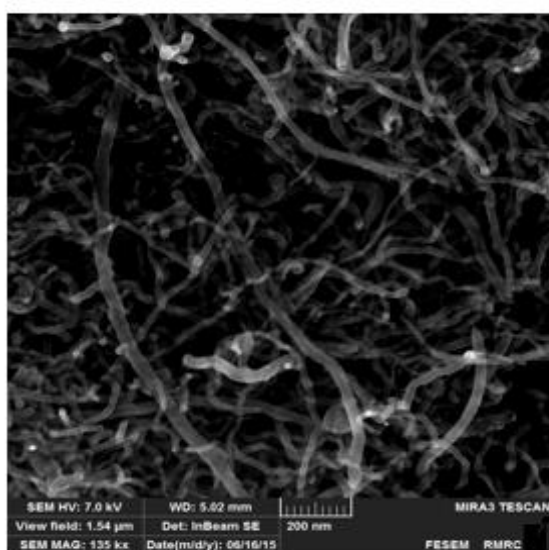


شکل ۵. تصویر مربوط به طیف *XRD* نانوذرات فعال مغناطیسی سبوس برنج با کیتوسان قبل از جذب CrO_4^{2-}



شکل ۶. تصویر مربوط به طیف *XRD* نانوذرات فعال مغناطیسی سبوس برنج با کیتوسان پس از جذب CrO_4^{2-}

شکل ۷ تصویر *SEM* نانوذرات فعال سبوس برنج با کیتوسان را نشان می‌دهد. برای نانوذرات اندازه ذرات ۲۰۰ nm حاصل می‌گردد.



شکل ۷. تصاویر *SEM* مربوط به نانوذرات فعال مغناطیسی سبوس برنج با کیتوسان پس از جذب CrO_4^{2-}

۳-۱. بررسی پارامترهای موثر بر استخراج و بازیابی یون CrO_4^{2-} ۳-۱-۱. بررسی استخراج و بازیابی CrO_4^{2-} برای تعیین لیگاند مناسب کیتوسان

نتایج این بررسی در جدول ۱ نمایش داده شده است، همانطور که نتایج جدول نشان می‌دهد درصد بازیابی محلول بی لیگاند بیشتر از محلول با لیگاند است.

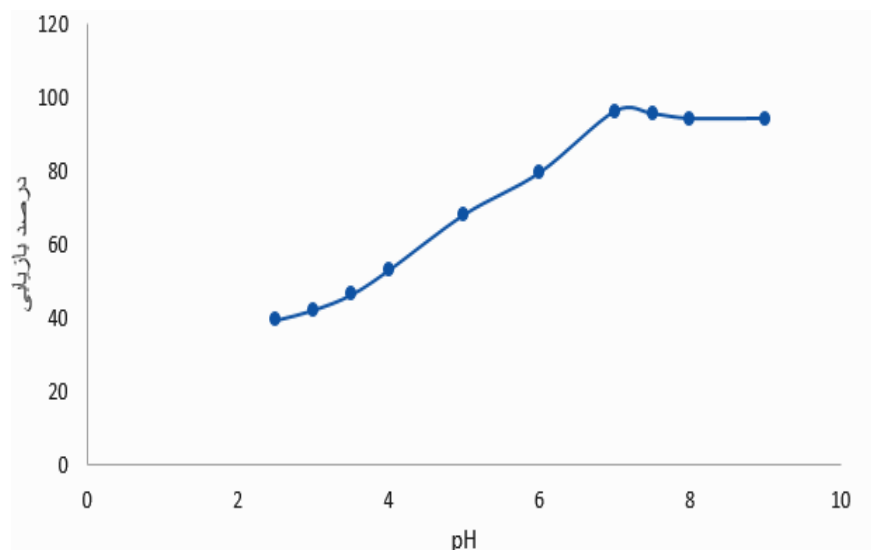
جدول ۱. نتایج درصد بازیابی یون CrO_4^{2-} برای تعیین لیگاند مناسب

نمونه	درصد بازیابی CrO_4^{2-}
محلول (۱) با لیگاند کیتوسان	الف) ۸۵/۵(۴/۸)
محلول (۲) بدون لیگاند کیتوسان	۸۷/۵(۲/۹)

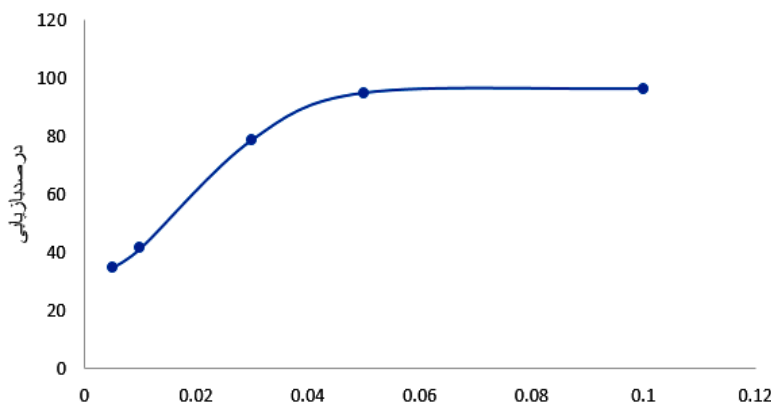
الف RSD اندازه گیری پس از سه بار تکرار

۳-۱-۲. بررسی اثر pH بر استخراج و بازیابی یون CrO_4^{2-}

نتایج این بررسی در شکل ۸ نمایش داده شد، همانطور که نتایج جدول نشان می‌دهد در $\text{pH}=7$ درصد جذب و بازیابی یون CrO_4^{2-} به حداکثر رسیده و در pH های پایین تر و بالاتر میزان جذب کاهش می‌یابد، که مشخص می‌کند استخراج در مقادیر $\text{pH}>7$ می‌تواند توسط نانوذرات کاهش یابد و در $\text{pH}<7$ بازدارد یون‌ها به طور کامل نمی‌تواند انجام گیرد.

شکل ۸. منحنی تغییرات درصد بازیابی یون CrO_4^{2-} نسبت به pH۳-۱-۲. بررسی اثر مقدار نانو لوله جهت بازیابی CrO_4^{2-}

نتایج این بررسی در شکل ۹ نمایش داده شد، همانطور که نتایج جدول نشان می‌دهد در مقدار ۰/۰۵ گرم از نانو لوله درصد جذب و بازیابی یون CrO_4^{2-} به حداکثر رسیده است.



مقدار نانوذرات فعال سبوس برنج با کیتوسان (گرم)

شکل ۹. منحنی تغییرات درصد بازیابی یون CrO_4^{2-} نسبت به جاذب نانوذرات فعال سبوس برنج با کیتوسان

۳-۱-۳. بررسی اثر نوع شوینده های مختلف جهت بازیابی یون CrO_4^{2-}

با توجه به نتایج جدول ۲ نمی توان از هیدروکسید سدیم به عنوان شوینده مناسب استفاده کرد و این بازها قدرت شویندگی کامل ندارند، بنابراین از اسیدهای معدنی با غلظت های مشخص که عبارتند از H_2SO_4 و HNO_3 استفاده شد. با توجه به جدول ۲ نتایج این جدول بیانگر این است که همه اسیدها قدرت شویش خوبی برای یون CrO_4^{2-} دارند، ولی درصد بازیابی اسید نیتریک نسبت به اسیدهای دیگر به مراتب بیشتر است. محیط اسیدی باعث حل شدن رسوب احتمالی و افزایش بازیابی این یون ها می شود ولی نتایجی که در مورد HNO_3 حاصل شد نسبت به اسید H_2SO_4 بهتر بود بطوری که محلول ۰/۱M آن ۹۲/۵۴ درصد از یون CrO_4^{2-} را از روی جاذب شستشو داد. به همین دلیل، برای ادامه مطالعات اسید نیتریک ۰/۱M به عنوان محلول شوینده مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۲. انتخاب شوینده مناسب جهت بازیابی یون CrO_4^{2-}

حلال	درصد واجذب
HNO_3 ۰/۱M	الف) ۹۲/۵۴ (۰/۲)
HNO_3 ۰/۰۱M	۷۵/۰۴ (۰/۵)
HNO_3 ۱/۰M	۷۸/۸۹ (۰/۲)
H_2SO_4 ۰/۱ M	۷۳/۹۹ (۰/۵)
NaOH ۰/۱M	۶۹/۸۶ (۰/۲)

الف) RSD اندازه گیری پس از ۳ بار تکرار

۳-۱-۴. 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 CrO_4^{2-} 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 CrO_4^{2-} روش کار جذب و شستشو صورت گرفت و به دستگاه تزریق شد که مشخص

شد دستگاه جذب قابل توجهی را نشان نمی دهد. بار دوم با افزایش یون CrO_4^{2-} مطابق روش ارائه شده تغلیظ و جداسازی انجام شد. در واقع برای تعیین مقدار مشخصی از CrO_4^{2-} موجود در نمونه های آب از روش افزایش استاندارد استفاده شد. نتایج این آنالیز در جدول ۳ 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 CrO_4^{2-} وجود دارد ولی در نمونه آب آشامیدنی شهرری مقدار کمتری CrO_4^{2-} موجود است. با این کار می توان به کارایی و قدرت پیش تغلیظ و اندازه گیری CrO_4^{2-} پی برد. در نمونه ی پساب صنعتی میزان قابل توجهی CrO_4^{2-} یافت شد که با دستگاه جذب مرئی و فرابنفش بررسی شده است.

جدول ۳. نتایج حذف CrO_4^{2-} در نمونه های حقیقی

نمونه	میکروگرم CrO_4^{2-} اضافه شده	جذب اتمی (شعله)	جذب اتمی (کوره)
آب شهر	۰	N.D ^{الف}	N.D
آب رودخانه جاجرود	۲۰/۰۰	۲۰/۰۹(۰/۳) ^ب	۲۸/۰۸(۱/۸)
	۰	۱۵/۰۰(۱/۴)	۱۷/۰۹(۲/۳)
	۲۰/۰۰	۳۶/۶(۱/۴)	۳۵/۴۲(۲/۵)
پساب کارخانه چرم	۰	۵۷/۰۶(۱/۰)	۵۶/۳۱(۱/۲)
	۲۰/۰۰	۷۲/۰۹(۱/۵)	۷۲/۱۹(۲/۲)
پساب دانشگاه شهرری	۰	۲۹/۰۳(۱/۳)	۲۹/۱۷(۱/۵)
	۲۰/۰۰	۴۹/۰۶(۱/۶)	۴۹/۸۰(۲/۳)
نمونه سنتزی حاوی یونهای $\text{Co}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Al}^{3+}$ $\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ به غلظت $۰/۲ \mu\text{g}$	۰	N.D	N.D
	۲۰/۰۰	۲۰/۶۲(۱/۱)	۲۰/۶۰(۱/۵)

الف) Not Detect (قابل تشخیص نیست).

ب) RSD مربوط به سه بار تکرار آزمایش است.

۳-۱-۴. مقایسه ای بین روش ارائه شده و روش های دیگر

مقایسه روش پیشنهادی با روش های زیر نشان می دهد روش پیشنهادی به دلیل این که دارای مقدار انحراف استاندارد نسبی کمتری نسبت به دیگر روش ها است روش دقیق، ساده تر و سریع تر می باشد. روش پیشنهاد شده یکی از بهترین سیستم ها برای حذف مقادیر بسیار کم یون های فلزی از جمله CrO_4^{2-} در نمونه های آبی می باشد. نکته دیگر در به کارگیری جاذب نانو لوله این است که می توان به جای استفاده از لیگاند پیشنهادی لیگاندهای دیگر را روی نانو لوله قرار داد که بتواند یون های معدنی را جذب و مقادیر ناچیز فلز سنگین را تعیین کرد. می توان انواع لیگاندها را با توجه به خصوصیاتشان به کار برد که نسبت به یک یا چند یون گزینش پذیر عمل نمایند و با استفاده از این مجموعه اقدام به پیش تغلیظ و اندازه گیری کاتیون ها نمود. با استفاده از کوره گرافیتی و دستگاه ICP-AES و ICP-Mass و دستگاه های دیگر می توان مقادیر کم کادمیوم را با استفاده از این جاذب اندازه گیری کرد و حد تشخیص کمتری بدست آورد.

جدول ۴. مقایسه‌ای بین روش ارائه شده و روش‌های دیگر

روش	معادله کالیبراسیون	فاکتور تغلیظ	انحراف استاندارد نسبی	حد تشخیص $\mu\text{g.L}^{-1}$	مرجع
On-line Solvent extraction-GFAAS	۶-۳۰۰	۲۴/۶	۳/۲	۲/۸	[۲۷]
Co-precipitation GFAAS	۱۰۰-۴۰۰	۱۰۰	۳/۲	۲/۹	[۲۸]
On-line SPE GFAAS	۲۰-۲۰۰	۵۹/۴	۱/۳	۱/۳	[۲۹]
CPE-GFAAS	۰-۲۰/۰	۵۰	۲/۱	۵/۹	[۳۰]
FAAS	۰/۰۰۴۱-۰/۰۷۵	۳۰	۰/۷۹	۰/۰۷	روش پیشنهادی

۴. نتیجه گیری

روش ارائه شده نسبت به روش‌هایی که قبلاً برای جداسازی و اندازه‌گیری CrO_4^{2-} گزارش شده بود دارای مزایای قابل توجهی است که این مزایا عبارتند از اینکه: این روش ساده و ارزان بوده و به سرعت برای نمونه‌های محیطی شامل آب طبیعی بکار می‌رود. در ضمن استفاده از حلال آلی سمی و گران قیمت را به حداقل می‌رساند. همچنین طراحی و توسعه این روش برای پیش تغلیظ، جداسازی و اندازه‌گیری یون CrO_4^{2-} با توجه به اهمیت آن در صنایع مختلف و کم بودن غلظت این یون در اکثر نمونه‌ها یک نیاز اساسی است. لذا هدف این پژوهش ارائه یک روش کارا، گزینش پذیر، ارزان و ساده برای ارزیابی مقدار CrO_4^{2-} در نمونه‌های مختلف می‌باشد. پژوهش اخیر نشان داد که اندازه‌گیری یون CrO_4^{2-} در حد قابل قبولی بدون دخالت گونه مزاحم دیگری صورت می‌گیرد و بنابراین روش ارائه شده می‌تواند به سهولت در اندازه‌گیری مقدار CrO_4^{2-} در نمونه‌های آبی بکار رود.

۵. مراجع

- [1] Ujiie, Y., Motooka, S., Morimoto, T., Aoki, N., Ferry, D.K., Bird, J.P. and Ochiai, Y., Regular conductance fluctuations indicative of quasi-ballistic transport in bilayer graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(38) (2009) 382202.
- [2] Novoselov, K.S.A., Geim, A.K., Morozov, S., Jiang, D., Katsnelson, M., Grigorieva, I., Dubonos, S. and Firsov, A., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *nature*, 438 (2005) 197-200.
- [3] Senkal, B.F., Ince, M., Yavuz, E. and Yaman, M., The synthesis of new polymeric sorbent and its application in preconcentration of cadmium and lead in water samples. *Talanta*, 72(3) (2007) 962-967.
- [4] Chen, L., Lu, Y., Li, S., Lin, X., Xu, Z. and Dai, Z., Application of graphene-based solid-phase extraction for ultra-fast determination of malachite green and its metabolite in fish tissues. *Food chemistry*, 141(2) (2013) 1383-1389.
- [5] Afkhami, A. and Moosavi, R., Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1) (2010) 398-403.
- [6] Moghimi, A., Preconcentration of trace Ni (II) using C18 disks modified cyclodextrin-chitosan/nano graphene oxide. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 7(7) (2013) 242-251.
- [7] Moghimi, A., Detection of trace amounts of Pb (II) by schiff base-chitosan-grafted multiwalled carbon nanotubes. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 87(7) (2013) 1203-1209.
- [8] Moghimi, A. and Abdouss, M., Extraction of Co (II) by Isocyanate Treated Graphite Oxides (iGOs) Adsorbed on Surfactant Coated C 18 Before Determination by FAAS. *Int. J. Bio-Inorg. Hybd. Nanomat*, 2(1), (2013) 319-327.

- [9] Moghimi, A. and Abdouss, M., Extraction of Co (II) by Isocyanate Treated Graphite Oxides (iGOs) Adsorbed on Surfactant Coated C 18 Before Determination by FAAS. *Int. J. Bio-Inorg. Hybd. Nanomat*, 2(1) (2013) 319-327.
- [10] Moghimi, A., Esfanjani, S. and Mazloomifar, H., Extraction and Perconcentration of Lead (II) using Octadecyl Bonded Silica Cartridge and Its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Asian Journal of Chemistry*, 24(10) (2012) 4697-4705.
- [11] Poursharifi, M.J. and Moghimi, A., Determination of Cadmium (II) Using Cd (II)-Imprinted Nano Diazoaminobenzene-Vinylpyridine Copolymers. *Asian Journal of Chemistry*, 24(10) (2012) 4563-4575.
- [12] Moghimi, A., Extraction of Ultra Trace Amounts Bismuth in Water Samples Using Cloud Point Extraction with 2-Amino-Cyclopentene-1-Dithiocarboxylic Acid. *Journal of Chemical Health Risks*, 2(1) (2012) 147-156.
- [13] Moghimi, A., Perconcentration of Mercury (II) from Natural Water by Activated Charcol-loaded Schiff's Base 2-Propylpiperidine-1-Carbodithioate (PPCD) Phases. *Journal of Chemical Health Risks*, 1(2) (2012) 101-112.
- [14] Moghimi, A., Solid Phase Extraction of Cd (II) from sample water by modified nano polyacrylonitrile fiber. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 6(3) (2012) 331-338.
- [15] Moghimi, A., preconcentration of trace amount Zn (II) using organic-solution-processable functionalized-graphene, *Journal of Chemistry*, 1 (1) (2012) 12-28.
- [16] Moghimi, A., Abdouss, M. and Mosalaie, H., Preconcentration of Zn (II) in Water Sample Using Modified NanoFiber. *Int. J. Bio-Inorg. Hybd. Nanomat*, 1(1) (2012) 47-58.
- [17] Javad Poursharifi, M. and Moghimi, A., Cloud-Point Method of Extraction Co (II) and Determination by FAAS. *Oriental Journal of Chemistry*, 28(1) (2012) 379-386.
- [18] Moghimi, A. and Javad Poursharifi, M., Extraction of Copper (II) and Lead (II) using by Nano and Micron size Sorbents Poly (Dimethylsiloxane) Microchannels. *Oriental Journal of Chemistry*, 28(1) (2012) 203-212.
- [19] Moghimi, A., Preconcentration of Zn (II) from Sample Water by Phenyl-iminodiacetic Acid Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes. *Journal of Chemical Health Risks*, 2(3) (2012) 28-41.
- [20] Moghimi, A., Ghiasi, R., Behrouzinia, S., Extraction Cd (II) by (Z)-Furan-2-carbaldehyde Thiosemicarbazone adsorbed on surfactant coated alumina before determination by FAAS, *International Journal of Fundamental Physical Sciences*, 1 (4) (2011) 112-118.
- [21] Moghimi, A., Poursharifi, M.J., Perconcentration of Trace Cr (III) using Octadecyl Silica Membrane Modified N, N'-Disalicylideneethylenediamine, *Asian Journal of Chemistry*, 23 (9) (2011) 3870-3877.
- [22] Tajodini, N. and Moghimi, A., Spectrophotometric Study of W (VI)-G Lycinamide Complex Formation. *Asian Journal of Chemistry*, 23(9) (2011) 4186.
- [23] Behrouzinia, S., Zand, M., Namdar, A., Rahimi, H., Moghimi, A., The effect of operational parameters on the output power of copper vapor laser with small-bore tube, *International Journal of Fundamental Physical Sciences*, 1 (3) (2011) 67-72.
- [24] Ghiasi, R. and Moghimi, A., A theoretical study of the interaction between $[HB\equiv CH]^-$, $[H_2B=CH_2]^-$, and boratabenzene anions with alkali and alkaline earth metals: properties and structures. *Journal of Structural Chemistry*, 52(4) (2011) 683-689.
- [25] Moghimi, A., Preconcentration Ultra Trace of Cd (II) in Water Samples Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction with Salen (N, N'-Bis (Salicylidene)-Ethylenediamine) and Determination Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 55(2) (2008) 369-376.

- [26] Moghimi, A., Solid Phase Extraction of Cr (III) from Natural Water by Modified Nano Polyacrylonitrile Fiber. *World Applied Sciences Journal*, 12(12) (2011) 2252-2259.
- [27] Makipour, P., Moghimi, A. and GHIASI, R., Preconcentration and spectrophotometric determination of copper (II) using octadecyl silica membrane disks modified by 1-nitroso-2-naphthol-3, 6-disulfonic acid. *Oriental Journal of Chemistry*, 26(3) (2010) 797.
- [28] Ghammamy, S., Khorsandtabar, S., Moghimi, A. and Sahebalzamani, H., Oxidation of Some Organic Diols with Trialkylammonium Fluorochromates (VI), R₃NH [CrO₃F], (R= CH₃, C₂H₅, C₃H₇ and C₄H₉) at Room Temperature and Under Microwave Condition. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 53(2) (2009) 41-43.
- [29] Moghimi, A., Gazal, A., Solid-phase extraction derivative aromatic compounds in water samples and determination of using GC-FID, *Oriental Journal of Chemistry*, 24 (2) (2008) 397-403.
- [30] Aref-Azar, H., Moghimi, A., Selective pre-concentration and solid phase extraction of mercury (II) from natural water by alumina-loaded 2-amino-cyclopentene-1-dithiocarboxylic acid phases, *Oriental Journal of Chemistry*, 23 (2) (2007) 437-442.
- [31] Ghammamy, S., Mehrani, K., Javanshir, Z., Moghimi, A., Shabaani, F. and Malekia, S., Synthesis and characterization of two new triphenylphosphonium halochromates, (C₆H₅)₃PH [CrO₃X], (X= F, Br). *ARKIVOC*, 15 (2007) 61-65.
- [32] Shamsipur, M., Ghiasvand, A.R., Sharghi, H. and Naeimi, H., Solid phase extraction of ultra trace copper (II) using octadecyl silica membrane disks modified by a naphthol-derivative Schiff's base. *Analytica Chimica Acta*, 408(1) (2000) 271-277.
- [33] Tazen, M., Saygi, Q., Soylak, M., Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes, *J. Hazardous Mat.*, (2008) 632-639.
- [34] Moghimi, A., Solid phase extraction of trace amount of Cu(II) using functionalized-graphene., *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 87(11) (2013) 1851-1858.
- [35] Moghimi, A., SEPARATION OF TRACE AMOUNT CU (II) USING OCTADECYL SILICA MEMBRANE DISKS - NANO GRAPHENE MODIFIED N, N-DISALICYLIDENE ETHYLENE DIAMINE, *Journal of Chemical Health Risks*, 4(2) (2014) 15-22.
- [36] Moghimi, A., Preconcentration and Determination of Trace Amounts of Heavy Metals in Water Samples Using Membrane Disk and Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Chinese Journal of Chemistry* 25 (2007) 640-652.
- [37] Moghimi, A., Selective Pre-concentration and Solid Phase Extraction of Mercury(II) from Natural Water by Silica Gel-loaded (E)-N-(1-Thien-2'-ylethylidene)-1,2-phenylenediamine Phase, *Chinese Journal of Chemistry*, 25 (2007) 1536-1548.
- [38] Moghimi, A., Detection of trace amounts of Pb(II) by schiff base-chitosan-grafted multiwalled carbon nanotubes, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 87(7) (2013) 1203-1209.