

Separation and Preconcentration of Trace Amounts of Nickel from Aqueous Samples

R. Rahnama¹, M. Nabipour Sangroodi²

1. Assist. Prof., Payam-e-Noor University, Department of Chemistry, Tehran, Iran
(Corresponding Author) r_rahnama@ymail.com
2. MSc Student, Payam-e-Noor University, Department of Chemistry, Tehran, Iran

(Received Jan. 18, 2016 Accepted Nov. 20, 2016)

To cite this article :

Rahnama, R., Nabipour Sangroodi, M., 2018, "Separation and preconcentration of trace amounts of nickel from aqueous samples" Journal of Water and Wastewater, 29(2), 23-28.
Doi: 10.22093/wwj.2017.47039.2118. (In Persian)

Abstract

In this paper, a new method for preconcentration and measurement of trace amounts of nickel in aqueous samples by magnetic solid phase extraction (MSPE) via magnetic carbon nanotubes (Mag-CNTs) was developed. In order to increase selectivity, α -Furildioxime was used as chelating agent. In order to do extraction, optimum amount of ligand was added to the nickel sample and pH was set on 9, then 7 ml. of adsorbent was added and stirred for 15 minutes. After that, aqueous phase and adsorbent were separated by a strong magnet. Finally, the absorption was measured via flame atomic absorption spectrometry by analyte elution from the adsorbent with an appropriate solution. Parameters affecting the extraction and preconcentration of nickel were investigated and optimized. Under optimum conditions, the calibration curve was linear in concentration range from 2.5 to 375 $\mu\text{g L}^{-1}$ and the detection limit was 0.8 $\mu\text{g L}^{-1}$ of nickel. The method was applied for determination of nickel in aqueous samples. The relative efficiency values of nickel measurement in aqueous samples were from 98.7% to 102.1%. Results indicated that Mag-CNTs can be used as an effective and inexpensive adsorbent for preconcentration and extraction of nickel from actual samples.

Keywords: Magnetic Solid Phase Extraction, Magnetic Carbon Nanotubes, Nickel, Aqueous Samples.



جداسازی و پیش‌تغلیظ مقادیر کم نیکل از نمونه‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی مغناطیسی

ریحانه راهنما^۱، مائده نبی‌پور سنگرودی^۲

۱- استادیار، دانشگاه پیام نور، گروه شیمی، تهران، ایران
(نویسنده مسئول) r_rahnama@ymail.com

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه پیام نور، گروه شیمی، تهران، ایران

(دریافت ۹۴/۱۰/۲۸ پذیرش ۹۵/۸/۳۰)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

راهنما، ر.، نبی‌پور سنگرودی، م.، ۱۳۹۷، "جداسازی و پیش‌تغلیظ مقادیر کم نیکل از نمونه‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی مغناطیسی"، مجله آب و فاضلاب، ۲۹(۲)، ۲۸-۲۳. Doi: 10.22093/wwj.2017.47039.2118

چکیده

در پژوهش حاضر، از یکی از روش‌های جدید توسعه یافته برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مقدار کم نیکل در نمونه‌های آبی و استخراج فاز جامد مغناطیسی با استفاده از نانولوله‌های کربنی مغناطیسی استفاده شد. در این پژوهش برای افزایش انتخابگری از لیگاند α - فوریل دی اکسیم به‌عنوان عامل کبلیت استفاده شد. به‌منظور انجام استخراج، پس از افزودن مقدار بهینه لیگاند به نمونه حاوی نیکل و تنظیم pH محلول روی ۹، هفت میلی‌لیتر از محلول جاذب به آن افزوده و به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. سپس فاز آبی و جاذب توسط یک آهنربای قوی جدا شد. در نهایت با شستن آنالیت از جاذب با محلول مناسب، جذب آن توسط دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. پارامترهای مؤثر بر استخراج و پیش‌تغلیظ نیکل بررسی و بهینه شدند. تحت شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون در محدوده ۲/۵ تا ۳۷۵ میکروگرم در لیتر خطی بوده و حد تشخیص روش برابر ۸/۰ میکروگرم در لیتر بود. این روش توسعه یافته با موفقیت برای تعیین مقدار نیکل در نمونه‌های آبی به کار برده شد. مقدار راندمان نسبی اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های آبی ۹۸/۷-۱۰۲/۱ درصد به‌دست آمد. نتایج نشان می‌دهد نانولوله‌های کربنی مغناطیسی می‌توانند به‌عنوان جاذب مؤثر و ارزان برای پیش‌تغلیظ و استخراج نیکل از نمونه‌های حقیقی به کار روند.

واژه‌های کلیدی: استخراج فاز جامد مغناطیسی، نانولوله‌های کربنی مغناطیسی، نیکل، نمونه‌های آبی

۱- مقدمه

نظر به اهمیت اندازه‌گیری نیکل، استفاده از یک روش تجزیه‌ای حساس، تکرارپذیر و دقیق برای اندازه‌گیری مقادیر کم آن مورد نیاز است (Afzali et al. 2011; Nunes et al. 2010). از بین روش‌های مختلف اندازه‌گیری این کاتیون، روش اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای به‌علت هزینه پایین و سادگی عملکرد، بیشتر مورد توجه و استفاده قرار گرفته است. به هر حال، اندازه‌گیری مستقیم مقادیر کم نیکل در نمونه‌های طبیعی به‌علت فاکتورهایی از قبیل غلظت کم این عنصر در نمونه‌ها و اثرات ماتریسی مشکل است. برای رفع این مشکل استفاده از یک روش حذف ماتریس و پیش‌تغلیظ مورد نیاز است (Pourreza, et al. 2010; Leong & Huang 2008).

نیکل از جمله فلزات سنگینی است که کاربردهای فراوانی در طبیعت دارد و به‌طور گسترده‌ای در محیط زیست پراکنده است. مقدار اندک نیکل برای انسان ضروری است اما اگر مقدار آن افزایش یابد، برای سلامت انسان خطرناک است (Nordberg et al. 2007). از مضرات این عنصر می‌توان به سرطانزایی، آب آوردن ریه‌ها، مشکلات تنفسی، کاهش توانایی تولید مثل، آسم و برونشیت مزمن، خارش پوست (به‌خصوص در هنگام استفاده از جواهرات) و نارسایی قلبی اشاره کرد. بنابراین اندازه‌گیری این عنصر در نمونه‌های محیطی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.



۱-۲- سنتز جاذب

ابتدا، ۱/۴۹ گرم $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، ۰/۶۲ گرم $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و ۶/۸ میلی لیتر HCl غلیظ و ۵/۰ گرم نانولوله کربنی در ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه وارد شد. دمای محلول با کمک هیتر به ۸۰ درجه سلسیوس رسانده شد. سپس با یک قطره چکان ۲۰ میلی لیتر سود ۱/۵ مول در لیتر در مدت زمان ۳۰ دقیقه و تحت گاز نیتروژن و هم زدن شدید با همزن، به محلول اضافه شد. در کل مرحله سنتز دما ۸۰ درجه سلسیوس نگه داشته شد و از گاز نیتروژن برای ممانعت از ورود اکسیژن استفاده شد. بعد از خنک شدن محلول، pH محلول روی ۱۱ تنظیم شد. محلول توسط یک میدان مغناطیسی خارجی (آهنربا با قدرت ۱/۴ تسلا) دو بار با ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه و یک بار با ۵۰ میلی لیتر اتانول شستشو و جاذب در محیط آزمایشگاه قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. ۵/۰ گرم از این جاذب خشک در ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل و برای جداسازی استفاده شد.

۲-۲- استخراج نیکل با نانولوله کربنی مغناطیسی

به منظور انجام استخراج، به ۲۵ میلی لیتر نمونه حاوی نیکل با غلظت ۰/۵ میلی گرم در لیتر، ۱ میلی لیتر از لیگاند α - فوریل دی اکسیم با غلظت 10^{-3} مول در لیتر اضافه شد. pH محلول روی ۹ تنظیم شد پس از افزودن ۷ میلی لیتر از محلول جاذب به آن، به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. سپس فاز آبی در حالتی که فاز ساکن توسط یک آهنربای قوی در ته ظرف نگه داشته شده بود، جدا شد و به فاز ساکن، ۵ میلی لیتر اتانول اسید نیتریکی ۱ مول در لیتر اضافه و به مدت ۳ دقیقه هم زده شد. در نهایت توسط یک آهنربای قوی فاز آلی جدا و جاذب آن توسط دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۱-۳- الگوهای XRD^۳ و SEM^۴ و طیف FT-IR جاذب سنتز شده

طیف‌های ارائه شده در شکل ۱ نشان می‌دهند که جاذب سنتز شده خالص است و سنتز نانو لوله‌های کربنی مغناطیسی با موفقیت انجام

استخراج فاز جامد، روش پیش تغلیظی است که به علت سادگی، مصرف کم حلال‌های آلی و توانایی در دستیابی به فاکتورهای تغلیظ بالا، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در دهه اخیر استفاده از جاذب‌های مغناطیسی به خصوص نانوذرات مغناطیسی در استخراج فاز جامد مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. ویژگی‌هایی نظیر سطح مخصوص بالا (نسبت سطح به حجم) و در نتیجه کارایی جذب بالا، نبودن مقاومت در مقابل نفوذ داخلی به دلیل حذف سطوح جذب داخلی که در جاذب‌های متخلخل وجود دارد، امکان اصلاح و تنظیم خواص سطحی نانوذرات با انتخاب پوسته پلیمری جدید و یا اصلاح خواص پوسته پلیمری موجود، سهولت پخش کردن ذرات در محیط جداسازی، قابلیت جمع‌آوری و بازیابی نانوذرات پس از جذب آلاینده‌ها با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی و کوتاه‌تر شدن زمان استخراج، سبب افزایش کاربرد این دسته از نانوذرات به عنوان جاذب در استخراج فاز جامد شده است. به منظور افزایش کارایی نانوذرات در جذب فلزات سنگین، ایجاد خواص جدیدی مانند جذب اختصاصی و جلوگیری از اکسیداسیون سریع هسته اکسید آهن در محیط آبی اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی انجام می‌گیرد.

در پژوهش حاضر از جاذب نانولوله‌های کربنی مغناطیسی (M-CNT)^۱ برای پیش تغلیظ نیکل از نمونه‌های آبی استفاده شد. از مزایای این جاذب می‌توان به پایداری شیمیایی و ظرفیت جذب بالای آن اشاره کرد.

۲- مواد و روش‌ها

تمام مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش دارای درجه تجزیه‌ای بودند و از آب یون‌زدایی شده برای تهیه محلول‌ها استفاده شد. تمامی مواد مورد استفاده و لیگاند α - فوریل دی‌اکسیم از شرکت مرک^۲ آلمان خریداری شد.

از دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای GBC مدل SensAA، دستگاه pH متر شرکت Metrohm مدل ۸۲۷ و سانتریفوژ ساخت شرکت Hettich (آلمان)، مدل UNIVERSAL 320R استفاده شد.

³ X-Ray Diffraction (XRD)

⁴ Scanning Electron Microscopy (SEM)

¹ Magnetic-carbon nanotube

² Merck



جدول ۱- پارامترهای بهینه در استخراج و اندازه‌گیری نیکل با روش استخراج فاز جامد مغناطیسی

Table 1. Optimum parameters in extraction and measurement of nickel by magnetic solid phase extraction method

Breakthrough volume	Elution time	Extraction time	Eluent volume	Type and concentration of eluent	Adsorbent amounts	Ligand concentration	pH
100 mL	3 min	15 min	5 mL	Acidic ethanol 1 molL ⁻¹	70 mg	4×10 ⁻⁵ molL ⁻¹	9

شده است.

۳-۲- بهینه‌سازی پارامترها

متغیرهای مؤثر بر فرایندهای استخراج و اندازه‌گیری نیکل از فاز آبی بررسی و بهینه‌سازی شدند. نتایج در جدول ۱ آمده است. شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب بررسی اثر pH و لیگاند را نشان می‌دهند. مکانیسم پیشنهادی برای جذب یون نیکل بر روی جاذب، تشکیل کمپلکس آبگریز نیکل-α- فوریل دی اکسیم و سپس جذب آن بر روی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده است. اثر قدرت یونی با افزودن مقادیر مختلفی (۰-۲۵ درصد) از نمک کلرید سدیم مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که تا ۲۵ درصد، تأثیری بر راندمان استخراج نیکل ندارد. اثر مزاحمت سایر کاتیون‌ها و آنیون‌هایی که احتمالاً در نمونه‌های آبی حضور دارند مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج نشان داد که این کاتیون‌ها و آنیون‌ها مزاحمتی برای استخراج و اندازه‌گیری نیکل ایجاد نمی‌کنند.

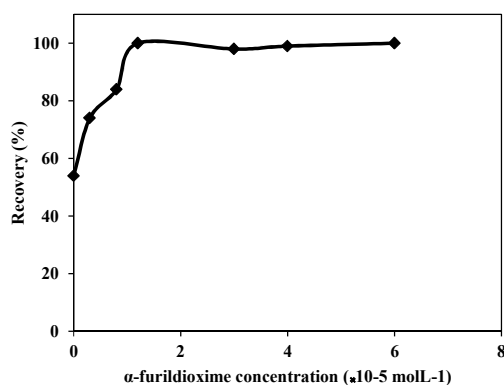


Fig. 3. Effect of ligand on nickel recovery; nickel concentration: 0.5 mgL⁻¹, Adsorbent: 70 mg, pH: 9, extraction time: 15 min., eluent: 5 mL ethanol nitric acid 1 molL⁻¹, elution time: 3 min

شکل ۳- بررسی اثر لیگاند بر درصد بازیابی یون نیکل، محلول ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر نیکل، جاذب ۷۰ میلی‌گرم، pH برابر ۹، زمان استخراج ۱۵ دقیقه، شستشو توسط ۵ میلی‌لیتر اتانول اسید نیتریکی ۱ مول در لیتر، زمان شستشو ۳ دقیقه

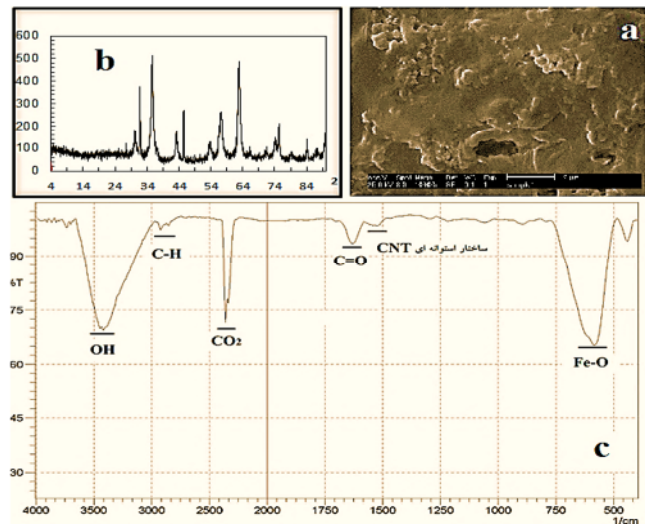


Fig. 1. a) SEM Image, b) XRD pattern, c) IR spectrum of synthesized Mag-CNT

شکل ۱- (a) تصویر SEM، (b) الگوی XRD و (c) طیف IR نانولوله کربنی مغناطیسی سنتز شده

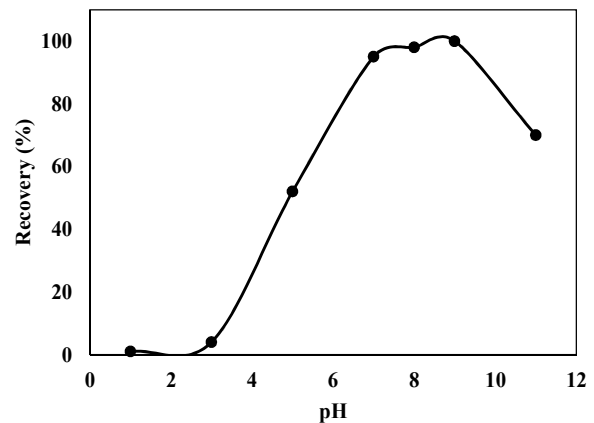


Fig. 2. Effect of pH on nickel recovery; nickel concentration: 0.5 mgL⁻¹, Adsorbent: 70 mg, ligand: 4×10⁻⁵ mol L⁻¹, extraction time: 15 min., eluent: 5 mL ethanol nitric acid 1 molL⁻¹, elution time: 3 min

شکل ۲- بررسی اثر pH بر درصد بازیابی یون نیکل، محلول ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر نیکل، جاذب ۷۰ میلی‌گرم، ۴×۱۰^{-۵} مول در لیتر لیگاند، زمان استخراج ۱۵ دقیقه، شستشو توسط ۵ میلی‌لیتر از محلول شوینده اتانول اسید نیتریکی ۱ مول در لیتر، زمان شستشو ۳ دقیقه



جدول ۲- نتایج اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های آبی

Table 2. Results of nickel measurement in aqueous samples

Sample	Nickel amount ($\mu\text{g/L}$)		Relative recovery (%)
	Added	Found	
Sari tap water	0.0	—	—
	50.0	^x 49.4 (3.5)	98.8
	100.0	98.7 (3.2)	98.7
Tejen river water	0.0	—	—
	50.0	49.9 (3.0)	99.8
	100.0	100.6 (3.5)	100.6
Damavand mineral water	0.0	—	—
	50.0	49.7 (3.5)	99.4
	100.0	98.9 (3.7)	98.9
Caspian sea water-babolsar	0.0	—	—
	50.0	50.9 (4.1)	101.8
	100.0	102.1 (3.9)	102.1

* RSD of three replicate experiments

جدول ۳- مقایسه روش‌های پیشنهادی با سایر روش‌های استفاده شده

Table 3. Comparison of the proposed method with other applied methods

Method	Sample volume (ml)	Preconcentration factor	Linear range ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)	Limit of detection ($\mu\text{g/L}$)	Ref.
Cloud point extraction*	25	19	400-10	1.8	2.7	Sahin et al. 2010
Cloud point extraction**	10	10	500-20	3.6	10	Dean & Rains 1975
Solid phase extraction*	1650	330	850-17	0.9	0.75	Ghaedi et al. 2007
Coprecipitation*	200	100	-	-	3	Divrikli et al. 2007
Coprecipitation*	600	120	-	-	1.4	Dadfarnia et al. 2010
Coprecipitation*	150	30	-	2.7	1.9	Soylak & Aydin 2011
Solid phase extraction*	100	20	2.375-5	3.5	0.8	Presented method

Determination: *Flame atomic absorption spectrometry, ** spectrophotometry

تعیین نیکل در نمونه‌های آبی با نتایج رضایت بخشی به کار برده شد (جدول ۲).

در جدول ۳ شایستگی روش پیشنهادی نسبت به سایر روش‌های پیش تغلیظ مقایسه شده است.

این جدول بیانگر این موضوع می‌باشد که روش پیشنهادی در بسیاری از پارامترها نسبت به سایر روش‌ها برتری دارد.

بعد از بهینه‌سازی شرایط استخراج، فاکتور تغلیظ ۲۰ از پیش تغلیظ ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه به دست آمد. منحنی کالیبراسیون در محدوده ۲/۵ تا ۳۷۵ میکروگرم در لیتر خطی بود. حد تشخیص ۰/۸ میکروگرم در لیتر و ظرفیت جاذب ۱۳۴/۴ میلی‌گرم بر گرم جاذب به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای اندازه‌گیری نیکل با غلظت ۵۰ میکروگرم در لیتر، ۳/۵ درصد شد. روش پیشنهادی برای



۴- نتیجه‌گیری

می‌توان به سرعت، حساسیت و گزینش‌پذیری جاذب و راحتی سنتز آن اشاره کرد.

در این پژوهش جاذب نانولوله کربنی مغناطیسی با موفقیت سنتز شد. از جاذب سنتز شده به همراه لیگاند α -فوریل دی‌اکسیم، به منظور پیش‌تغلیظ و تعیین فلز نیکل در نمونه‌های آبی به روش استخراج فاز جامد استفاده شد. نتایج بیانگر این موضوع است که روش پیشنهادی در بسیاری از پارامترها نسبت به سایر روش‌ها برتری دارد. از مزایای این روش

۵- قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه پیام نور صمیمانه تشکر می‌نمایند.

References

- Afzali, D., Jandaghi, N. & Taher, M. A., 2011, "Flame atomic absorption spectrometric determination trace amounts of nickel in water samples after solid-phase extraction and preconcentration onto IR-120 amberlite resin modified with 5-4-dimethyl amino-benzylidene) rhodamin", *J. Chil. Chem. Soc.*, 56, 591-594
- Dadfarnia, Sh., Haji Shabani, A.M., Shirani Bidabadi, M. & Jafari, A.A., 2010, "A novel ionic liquid/micro-volume back extraction procedure combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace nickel in samples of nutritional interest", *Journal of Hazardous Materials*, 173, 534-538
- Dean, J.A. & Rains, T.C., 1975, *Flame emission and atomic absorption spectrometry*, Marcel Dekker, New York.
- Divrikli, U., Kartal, A.A., Soylak, M. & Elci, L., 2007, "Preconcentration of Pb(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) and Cd(II) ions in environmental samples by membrane filtration prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations", *Journal of Hazardous Materials*, 145, 459-464
- Ghaedi, M., Ahmadi, F. & Soylak, M., 2007, "Preconcentration and separation of nickel, copper and cobalt using solid phase extraction and their determination in some real samples", *Journal of Hazardous Materials*, 147, 226-231.
- Leong, M. I. & Huang, S. D., 2008 "Dispersive liquid-liquid microextraction method based on solidification of floating organic drop combined with gas chromatography with electron-capture or mass spectrometry detection", *Journal of Chromatography A*, 1211, 8-12.
- Nordberg, G. F., Fowler, B. A., Nordberg, M. & Friberg, L. T., 2007, *Handbook on the toxicology of metals*, 3rd Ed., Academic Press Inc., Waltham, MA, USA.
- Nunes, J. A., Batista, B. L., Rodrigues, J. L., Caldas, N. M., Neto, J. A. & Barbosa, F. Jr., 2010, "A simple method based on ICP-MS for estimation of background levels of arsenic, cadmium, copper, manganese, nickel, lead, and selenium in blood of the Brazilian population", *Journal of Toxicology & Environmental Health A*, 73, 878-887.
- Pourreza, N., Zolgharnein, J., Kiasat, A. R. & Dastyar, T., 2010, "Silica gel-polyethylene glycol as a new adsorbent for solid phase extraction of cobalt and nickel and determination by flame atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 81, 773-777.
- Sahin, C.A., Efecinar, M. & Satioglu, N., 2010, "Combination of cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of nickel and manganese ions in water and food samples", *Journal of Hazardous Materials*, 176, 672-677.
- Soylak, M. & Aydin, A., 2011, "Determination of some heavy metals in food and environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation", *Food Chem. Toxicol.*, 49, 1242-1248.

