

بررسی و تعیین میزان جذب بخارات جیوه توسط جاذب نانو ذرات پالادیوم

حمید شیرخانلو^{۱*}، هادی فراهانی^۲، محمد جواد کیان^۱، فرخ افتخار^۱ و شهناز شاهرخی^۱

^۱تهران- نخ حافظ نخ کامران صالح - پژوهشکده سلامت صنعت نفت ایران- مرکز تحقیقات سلامت کار و محیط صنعت نفت

^۲تهران- دهکده المپیک- روبروی ضلع غربی استاد بوم آزادی- پژوهشگاه صنعت نفت ایران

تاریخ پذیرش: ۹۱/۹/۱

تاریخ تصحیح: ۹۱/۰۸/۱۰

تاریخ دریافت: ۹۱/۶/۱۱

چکیده:

جذب بخارات جیوه توسط جاذب ها از مسائل مهم انسان و محیط زیست می باشد. در این تحقیق از جاذب های نانو لوله های کربنی چند دیواره نانو ذرات پالادیوم (۲۰٪ وزنی/وزنی) و نانو لوله های کربنی تک دیواره در جذب بخارات جیوه استفاده شد. کارایی این جاذب ها در جذب بخارات جیوه با هم مقایسه شده است. ظرفیت و راندمان جذب جاذب به جرم جاذب، نوع نانو ذره، غلظت جرمی جیوه وابسته می باشد. محدوده خطی این روش برای ۸۰ میلی گرم نانو لوله های کربنی تک دیواره ۰/۷ - ۰/۰۲ میکرو گرم و حد تشخیص ۰/۰۰۶ میکرو گرم می باشد. محدوده خطی این روش برای ۸۰ میلی گرم نانو لوله های کربنی پوشش داده شده با نانو ذرات پالادیوم (Npd-MWCNT) بین ۳ - ۰/۰۱ میکرو گرم و حد تشخیص آن ۰/۰۰۳ میکرو گرم می باشد. در این تحقیق از پابلوت شبیه ساز برای تولید بخارات جیوه از فاز ساکن و از طیف سنجی جذب اتمی با بخار سرد (CV-AAS) برای اندازه گیری میزان جیوه استفاده شد. نتایج نشان داد که نانو ذرات پالادیوم (۸ میکرو گرم برگرم) پتانسیل جذب بیشتری نسبت به نانو لوله های کربنی تک دیواره (۰/۵ میکرو گرم بر گرم) دارند.

واژگان کلیدی: بخارات جیوه، پابلوت شبیه ساز بخارات جیوه، نانو لوله های کربنی، نانو ذرات پالادیوم، دستگاه طیف سنجی اتمی

۱- مقدمه:

جیوه در حالت طبیعی مایع بوده و دارای بالاترین درجه فراریت نسبت به فلزات دیگر است. بخارات جیوه سمی و بدون بو می باشد و در اتمسفر به طور وسیعی به صورت عنصری و در مقادیر جزئی به صورت ترکیبات دو ظرفیتی وجود دارند [۱-۳]. مهمترین و فراوان ترین کانی جیوه، سینابر است و پدیده های طبیعی همچون فرسایش ذخایر معدنی، آتشفشان ها و فعالیتهای بشری سبب رها سازی جیوه به محیط زیست می گردد [۴-۷]. مقدار جیوه در اتمسفر ۸۰ هزار تن بوده و از مهمترین فرم های جیوه از دیدگاه سم شناسی فرم عنصری^۱ می باشد، که بخارات آن سبب موارد متعددی مسمومیت از طریق استنشاق شده است [۸-۱۱]. اثرات متفاوتی در اثر مواجهه با فرم های مختلف جیوه مشاهده می شود. ترکیبات معدنی جیوه بر کلیه، معده و کبد اثر نموده و بخارات سمی جیوه بر سیستم تنفسی و سلسله اعصاب مرکزی و پوست اثر می گذارد. ترکیبات آلی جیوه بر مغز و اعصاب مرکزی تاثیر می گذارد [۱۲ و ۱۳]. سازمان جهانی محیط زیست ۱۸۹ ماده سمی از جمله جیوه را در

* نویسنده مسوول: استادیار پژوهشکده سلامت صنعت نفت ایران- مرکز تحقیقات سلامت کار و محیط صنعت نفت hamidshirkhanloo@yahoo.ca

^۱Hg⁰

لیست ترکیبات آلاینده هوا و زیان آور برای انسان و محیط زیست قرار داده است [۱۴]. از روش های دستگاهی گوناگونی برای تعیین جیوه به صورت انتخاب پذیر استفاده می شود. این روش ها شامل گراویمتری، میکرومتری، رادیومتری، رنگ سنجی، اسپکترومتری جذب اتمی^۱، فلورسانس اتمی^۲، نشر اتمی، آنالیز فعال سازی نوترونی، فلورسانس اشعه ایکس، اسپکترومتری جرمی، الکترومتری و کروماتوگرافی می باشد [۶ و ۱۵]. همچنین روش های ارائه شده در زمینه نمونه برداری و آنالیز جیوه عنصری در هوا توسط انستیتو ملی ایمنی و بهداشت شغلی آمریکا (NIOSH^۳) و اداره ایمنی و بهداشت شغلی ژاپن (OSHA^۴) به ترتیب شامل روش ۶۰۰۹ و ۱۴۰ می باشد، از عمده ترین معایب این روش ها می توان به ایجاد تداخل با سایر ترکیبات آلی و غیره آلی جیوه در هنگام نمونه برداری اشاره نمود [۱۶ و ۱۷]. در سال های اخیر برای جذب و حذف جیوه از جاذب های مختلف استفاده شده است ولی بهترین آنها ترکیبات نانو می باشند. یکی از اکتشافات بزرگ مربوط به نانو تکنولوژی کشف نانو لوله های کربنی است. نانو لوله های کربنی به دو دسته کلی طبقه بندی می شوند که نانو لوله های کربنی چند جداره^۵ (MWCNT) و نانو لوله های کربنی تک جداره^۶ (SWCNT) توسط ایجیما و همکارانش کشف شدند [۲۲-۱۸]. نانو لوله های کربنی می توانند همانند یک صفحه گرافیتی رل شده، تصور شوند که این صفحات از اتم های کربن به صورت شش وجهی آرایش یافته تشکیل شده و نوعا قطر این ترکیبات در رنج نانومتر بوده و می توانند فلزی، یا نیمه رسانا و دارای خواص بسیار جالبی نظیر ساختار منظم با نسبت طول به شعاع^۷ بالا، وزن بسیار کم، هدایت گرمایی و مساحت سطحی بالا، مقاومت حرارتی، مدول یانگ و کشسانی بالا باشند [۲۲-۲۰]. همچنین این ترکیبات در سایر مطالعات برای جذب گازهای متان، کریپتون، گزنون، هیدروژن و کاتیون های فلزی از جمله کاتیون های کادمیوم، مس، جیوه، نیکل، روی، سرب، عناصر جزئی کمیاب خاکی و رادیو نوکلئیدها و ترکیبات آلی فرار نظیر دی اکسین ها، ترکیبات آروماتیک و غیر آروماتیک در محیط های آبی، به کار گرفته شده اند [۳۱-۲۳]. با توجه به اینکه نانو لوله های کربنی دارای پایداری حرارتی بالا هستند می توان با افزایش دما و باز جذب حرارتی، جاذب را احیا نمود [۳۳-۳۲]. بخارات جیوه را نیز می توان با استفاده از جاذب های مختلف حذف نمود [۴۱-۳۴]. مواد متعددی به عنوان جاذب های بالقوه برای حذف جیوه از جریان گاز آزمایش شده اند، این مواد شامل تعدادی کربن فعال، فلزات با ارزش (طلا)، متالوئیدها و اکسیدها (از جمله اکسیدهای دارای توانایی جذب گونه های جیوه شامل منگنز دی اکسید، اکسیدهای وانادیوم، آلومینیوم و سیلیس) هستند. از جمله معایب جاذب های مذکور بدین شرح است: طلا یک جذب کننده ضعیف اکسیژن و یک جاذب خوب فرم های اکسیده جیوه است. متاسفانه طلا یک جاذب گران و کاربرد آن در مقیاس بزرگ غیر عملی است. اکثر فلزات پایه می توانند با جیوه عنصری آلیاژ شوند، متاسفانه یک لایه اکسید

^۱Atomic absorption spectrometry.

^۲Atomic fluorescence.

^۳National Institute for Occupational Safety and Health.

^۴Occupational Safety and Health Administration.

^۵Multi walled carbon nanotube.

^۶Single walled carbon nanotube.

^۷Aspect.

سطحی به مقدار قابل توجهی فعالیت فلزات سنگین را برای تشکیل آمالگام ها کاهش می دهند. در این تحقیق برای جذب بخارات جیوه از جادب هایی با قابلیت جذب بالا و سبک بر اساس نانو ذرات پالادیوم - کربن و نانو لوله های کربنی تک دیواره استفاده شد. کارایی دو جاذب در جذب بخارات جیوه با هم مقایسه شده و شرایط کار هر یک از جاذب ها بهینه گردید. اثر پارامترهای مختلف مثل دما و ضخامت لایه جاذب و مقدار مصرفی فاز ساکن بر روی کارایی آن ها مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش تجربی:

۲-۱- وسایل و دستگاه ها:

در این مطالعه از دستگاه جذب اتمی با تکنیک بخار سرد (CVAAS 3000 - GBC 932 Puls) ساخت کشور استرالیا برای تولید و آنالیز نمونه ها استفاده شد. از فلومتر حباب صابون برای تنظیم دبی هوای عبوری از روی جاذب ها استفاده گردید. پارامترهای دستگاهی برای اسپکترومتری جذب اتمی بخار سرد در تمام مراحل آزمایش در جدول ۱ به طور خلاصه نمایش داده شده است. از پمپ خلا ساخت کشور سوئیس (SKC) با دبی متغیر برای تنظیم جریان عبوری گاز آرگون از جاذب ها استفاده شد. برای واجذب دمایی از وسیله ویژه کوره دمایی الکتریکی با سنسور کنترل دمایی استفاده شد (ساخت ایران). برای کنترل جریان گاز آرگون ورودی و قطع و وصل آن از شیرهای اتوماتیک پنوماتیک و گیج های کنترل فشار گاز استفاده شد (ساخت اتریش). از دستگاه الکتروشیمیایی (AutoLab) ساخت کارخانه متروم سوئیس برای پوشش پالادیوم بر نانو لوله های کربنی به روش الکتروشیمیایی استفاده شد.

جدول ۱. پارامترهای دستگاهی برای اسپکترومتری جذب اتمی با

تکنیک بخار سرد برای عنصر جیوه

پارامتر	مقدار
جریان لامپ	۴ میلی آمپر
طول موج	۲۵۳/۷ نانومتر
باند عبوری	۰/۵ نانومتر
فشار گاز آرگون	۴۰۰ کیلو پاسکال
دبی جریان گاز آرگون قسمت جدا کننده	۳۰ میلی لیتر بر دقیقه

۲-۲- مواد و محلول ها :

کلیه محلول ها شامل اسید ها، معرف ها و استاندارد ها بسیار خالص و از کارخانه مرک آلمان خریداری شدند. نانو لوله های کربنی از پژوهشگاه صنعت نفت تهیه گردید و بعد از خالص سازی دمایی در کوره (حذف کربن) با استفاده از نیتریک اسید در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و شستشوی مکرر با آب دو بار یونیزه شده، خالص سازی ترکیبات یونی (حذف فلزات مختلف) انجام گردید. پالادیوم با استفاده از دستگاه اتو لب به روش الکتروشیمیایی بر روی نانو لوله کربنی لایه نشانی شد. در

این تحقیق استاندارد ۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر از استاندارد ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر مرجع جیوه ساخته شد و سایر استانداردها با رقیق سازی استاندارد یک میکروگرم بر میلی لیتر با آب مقطر بدست آمد. برای حذف مزاحمت ها، کلیه ظروف شیشه‌ای در اسید رقیق شده به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفته و با آب دو بار یونیزه شده مکرراً شستشو شدند. برای شروع کار ابتدا محلول های استاندارد مطابق روش استاندارد ناپوش ۶۰۰۹ در غلظت های ۱/۵، ۳ و ۶ میکروگرم بر لیتر از محلول استاندارد ۱۰ میکروگرم بر لیتر تهیه و برای ایجاد فاز ساکن از لوله های شیشه ای به طول ۱۰ سانتی متر و به ترتیب دارای قطر داخلی و خارجی ۴ و ۶ میلی متر استفاده شد. مقادیر متفاوت ۴۰ تا ۸۰ میلی گرم از نانو لوله های کربنی تک دیواره و اصلاح شده با پالادیوم ۲۰٪ برای بررسی میزان ماده مورد نظر استفاده شد. جاذب ها در هر لوله به طور جداگانه قرار گرفته و سپس خاک نسوز (خاک حرارت دیده و عاری از هر نوع فلز سنگین و فاقد خاصیت جذب کنندگی بخارات جیوه) و مقداری پنبه نسوز به جهت جلوگیری از حرکت محتویات لوله در دو طرف آن قرار داده شد.

نانو لوله های کربنی تک جداره دارای قطری بین ۵۳/۸۱ تا ۵۷/۴۲ نانومتر و نانو ذرات پالادیوم- نانو لوله های کربنی چند جداره دارای محدوده قطری ۹۸/۲۲ - ۵۵/۲۴ نانومتر بودند.

۲-۳- تعیین تعداد نمونه ها و آنالیز داده ها:

در این مطالعه برای بررسی نمونه ها از محلول استاندارد با غلظت ۳۰ میکروگرم بر لیتر استفاده گردید. برای محاسبه تعداد کل نمونه ها به روش ذیل عمل شد. متغیرهای مختلف تاثیرگذار شامل دو نوع جاذب (نانو لوله های کربنی چند جداره، نانو لوله های کربن- پالادیوم)، تراکم آلودگی در سه سطح غلظتی با توجه به حدود مجاز مواجهه شغلی در محیط کار و مطابق با استاندارد ($0.3 \mu\text{g L}^{-1}$ ، $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ ، $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$)، پنج سطح غلظت جرمی جیوه (پنج سطح: $0.1 - 0.06$ میکروگرم)، دو مقدار نانو لوله های کربنی مورد نظر (۴۰ و ۸۰ میلی گرم) و سه بار تکرار پذیری در مجموع تعداد کل نمونه های تحت بررسی برابر با ۱۸۰ نمونه تعیین شد. برای آنالیز داده‌ها از آزمون های آماری، آنالیز واریانس یک طرفه^۱، آنالیز واریانس دو طرفه^۲، رگرسیون خطی تک و چند متغیره و با استفاده از نرم افزارهای آماری (Exell و Spss) استفاده گردید.

۲-۴- روش کار:

برای تولید مقادیر جرمی مختلف ($0.06 - 0.1$ میکروگرم) از بخارات جیوه عنصری با تراکم های ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ میکروگرم بر لیتر هوا به ترتیب از محلول های آبی استاندارد جیوه با غلظت های ۱، ۳/۵ و ۶ میکروگرم در لیتر و جریان گاز آرگون با دبی ۱۲۰ میلی لیتر بر دقیقه استفاده گردید، به این صورت که برای ایجاد هر یک از جرم های مورد نظر حجم مشخصی از محلول های استاندارد آبی به همراه محلول کلرید قلع به عنوان احیاء کننده و آب دی یونیزه توسط پمپ پرستالیک دستگاه و

¹One way - Anova.

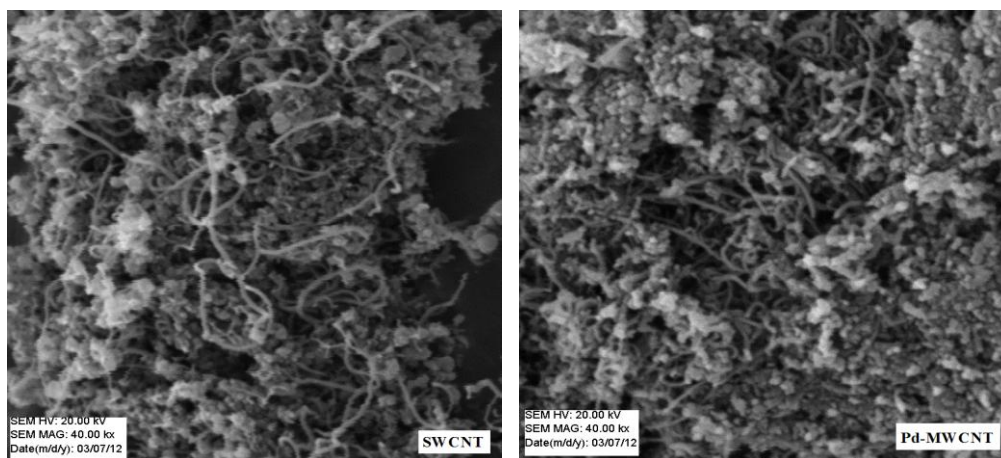
²Two way - Anova.

لوله هایی از جنس تایگونی به داخل یک محیط مخلوط کننده^۱ پمپ شده و محلول در آنجا کاملاً مخلوط و از سراسر یک محیط دارای لوله های مارپیچ (محلی که هیدرید جیوه تشکیل می گردد) گردش و سپس وارد یک جداکننده^۲ مایع - گاز (جایی که بخار جیوه از حجم مایع با استفاده از یک گاز خنثی جدا می شود) گردیده و بخار جیوه تولید شده توسط جریان دیگری از گاز خنثی آرگون با دبی ۱۲۰ میلی لیتر بر دقیقه از روی فاز ساکن حاوی نانو لوله کربنی تک دیواره و نانو لوله های کربن - پالادیوم عبور داده می شود. خروجی این گاز سپس به داخل یک سلول جذب کوارتزی وارد و به طور مستقیم مقدار جیوه جذب نشده توسط جاذب ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی تعیین گردید (مطابق با دستورالعمل سازنده، راندمان دستگاه برای تولید بخار بیش از ۹۹ درصد می باشد). لذا با تعیین نسبت جرم بخار جیوه به حجم هوای تولید شده (برای عبور بخار جیوه از روی فاز ساکن) می توان تراکم بخار جیوه (میکرو گرم برلیتر هوا) را تعیین نمود. برای اعتبارسنجی روش، از دستگاه جذب اتمی تغلیظ کننده جیوه گازها (MC3000-GBC-AUS) با دقت مقادیر جرمی نانوگرم و مقادیر غلظتی پیکو گرم بر میلی لیتر استفاده گردید. برای دقت و صحت آنالیز ها، تولید مقادیر جرمی جیوه در این پایلوت توسط MC3000 تعیین گردید.

۳- نتایج:

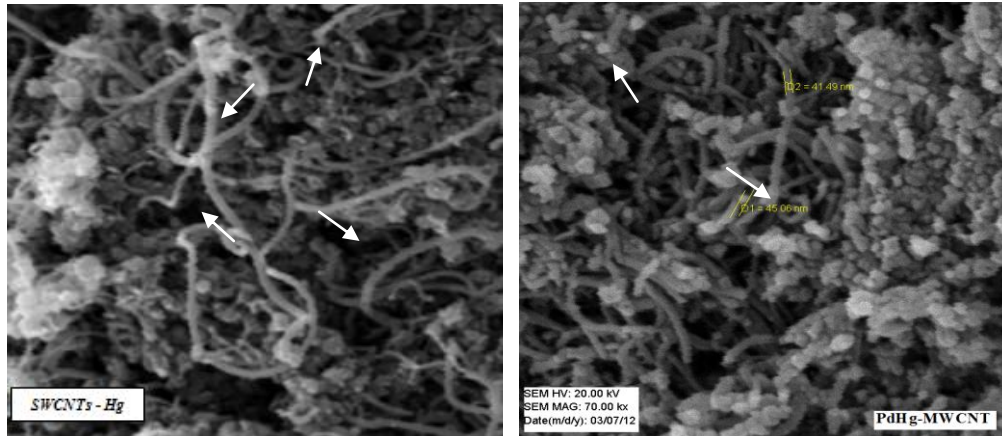
۳-۱- نتایج تصویر برداری از جاذب های نانو توسط میکروسکوپ الکترونی:

شکل ۱ و ۲ به ترتیب نشان دهنده تصاویر الکترونی تهیه شده از نانو لوله های کربنی تک دیواره (SWCNT) و نانو ذرات پالادیوم- نانو لوله های کربنی چند دیواره (NPd-MWCNT) قبل و بعد از جذب بخارات جیوه می باشد. نمودار ۱ نشان دهنده طیف سنجی انرژی پخش شده اشعه ایکس (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) جهت اثبات نوع فلز جذب شده در جاذب پالادیوم استفاده گردید.

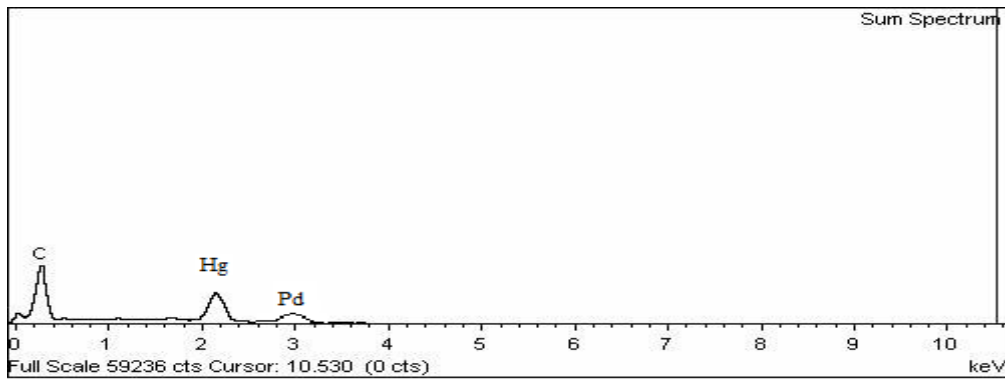


شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی SWCNT و NPd-MWCNT قبل از جذب بخارات جیوه

^۱Mixing.
^۲Seperator



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی SWCNT و NPd-MWCNT بعد از جذب بخارات جیوه



نمودار ۱. تصویر طیف سنجی انرژی پخش شده اشعه ایکس NPd-MWCNT بعد از جذب بخارات جیوه

۳-۲- تعیین اثر مقدار جاذب ها بر میزان جذب جیوه :

اطلاعات مربوط به پردازش داده‌ها در خصوص مقایسه نتایج مربوط به میانگین جذب توسط ۴۰ تا ۱۰۰ میلی گرم از نانولوله‌های کربنی تک جداره و نانوذرات پالادیوم- نانولوله‌های کربنی چند جداره در جدول ۲ نشان داده شده است. با توجه به نتایج جذب، مقدار بهینه برای نانولوله‌های کربن- پالادیوم برابر با ۸۰ میلی گرم تعیین گردید.

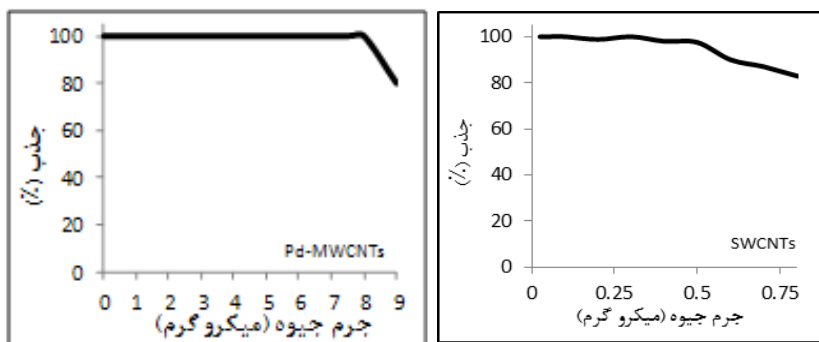
جدول ۲. میانگین درصد جذب جرم های مختلف جیوه در غلظت های (۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ میکرو گرم بر لیتر) توسط مقادیر مختلفی از نانو لوله های کربنی چند جداره و نانو ذرات پالادیوم- نانو لوله های کربنی چند جداره

۴۰ میلی گرم نانو ذرات پالادیوم- نانو لوله های کربنی چند جداره				
جرم جیوه (μg)	میانگین جذب (%)	انحراف معیار	p - value	تعداد نمونه
۰/۰۰۶	۱۰۰	۲/۵۹	۰/۰۴۳	۱۰
۰/۰۱۲	۱۰۰	۲/۶۹	۰/۰۷۵	۱۰
۰/۰۲۵	۹۹/۱۶	۳/۸۷	۰/۰۵۴	۱۰
۰/۵	۹۴/۷۵	۲۴/۹۳	۰/۱۰۵	۱۰
۰/۱	۹۱/۰۸	۴/۰۱	۰/۱۳۸	۱۰
۱۰۰ - ۷۵ میلی گرم نانو ذرات پالادیوم- نانو لوله های کربنی چند جداره				
۰/۰۰۶	۱۰۰	۰/۰۰	---	۱۰
۰/۰۱۲	۱۰۰	۰/۰۰	---	۱۰
۰/۰۲۵	۱۰۰	۰/۰۰	---	۱۰
۰/۵	۱۰۰	۰/۰۰	---	۱۰
۰/۱	۱۰۰	۰/۹۰	۰/۲۳۲	۱۰
۰/۲	۱۰۰	۰/۷۷	۰/۳۹۲	۱۰
۴۰ میلی گرم نانو لوله کربنی تک جداره				
جرم جیوه (μg)	میانگین جذب (%)	انحراف معیار	p - value	تعداد نمونه
۰/۰۰۶	۷۲/۵۰	۰/۸۳	۰/۰۷۷	۱۰
۰/۰۱۲	۶۸/۵۸	۰/۵۵۶	۰/۱۲۴	۱۰
۰/۰۲۵	۵۷/۵۰	۶/۶۸	۰/۰۷۴	۱۰
۰/۵	۴۸/۰۸	۷/۳۷	۰/۲۰۳	۱۰
۰/۱	۳۸/۳۳	۰/۷۷۱	۰/۸۸۲	۱۰
۱۰۰ میلی گرم نانو لوله کربنی تک جداره				
۰/۰۰۶	۹۶/۲۲	۰/۰۰	---	۱۰
۰/۰۱۲	۹۲/۶۱	۰/۰۰	---	۱۰
۰/۰۲۵	۸۵/۱۲	۰/۰۰	---	۱۰
۰/۵	۷۹/۲۶	۰/۴۵۲	۰/۳۲۳	۱۰
۰/۱	۷۳/۲۹	۰/۶۵۱	۰/۲۷۴	۱۰
۰/۲	۶۸/۰۷	۰/۶۷۴	۱/۰۰	۱۰

۳-۳- تعیین حداکثر میزان جذب جیوه توسط جاذب ها:

برای تعیین حداکثر مقدار جرم جیوه قابل جذب توسط ۸۰ میلی گرم از هر یک از جاذب ها مورد بررسی قرار گرفت.

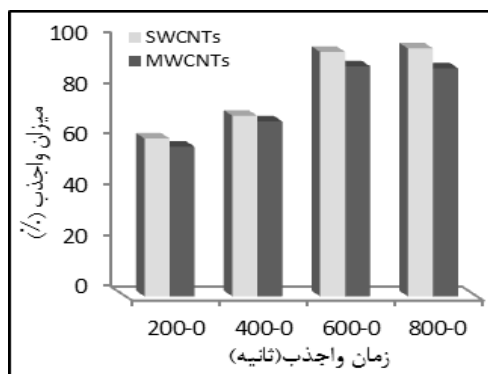
نتایج میزان حداکثر جذب توسط جاذب ها مطابق با نمودار ۲ ثبت گردید.



نمودار ۲. میانگین حداکثر جذب بخارات جیوه توسط جاذب ها توسط ۸۰ میلی گرم جاذب (n=۱۰)

۳-۴- بهینه نمودن دما و زمان واجذب جاذب ها:

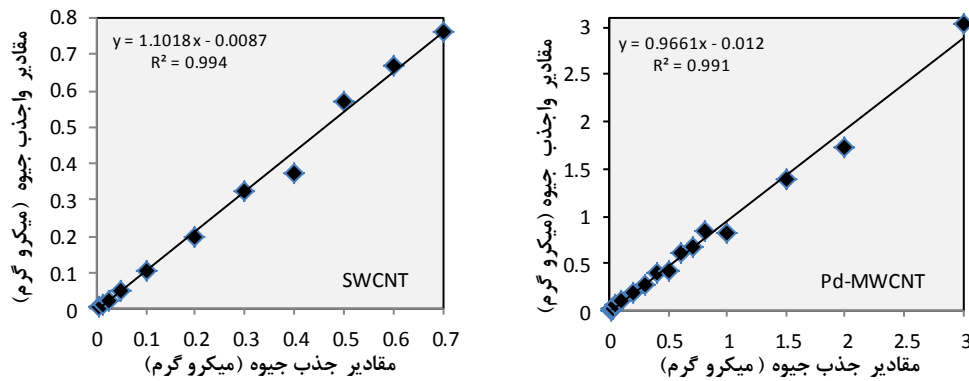
دما و زمان از عوامل موثر برای واجذب مقادیر جرمی جذب شده جیوه به صورت سطحی توسط نانو لوله‌های کربنی تک جداره و به صورت آمالگام توسط نانو ذرات پالادیوم می باشند، لذا برای تعیین مقادیر بهینه موارد مذکور ابتدا میزان درصد واجذب در دماهای مختلف برای جرم مشخصی از جیوه جذب شده (شرایطی که سایر پارامترهای مورد بررسی ثابت بود) مورد بررسی و میزان ماکزیمم مقادیر واجذب شده از هر دو نوع جاذب در محدوده‌ی دمایی ۲۴۰ درجه سانتی گراد ثابت و خطی یافت شد، که در نتیجه دمای بهینه معادل با ۲۵۰ درجه سانتی گراد در نظر گرفته شد. همچنین بعد از انجام واجذب‌های متعدد در دمای بهینه، بهترین زمان (راندمان واجذب ۹۰٪ درصد) حدود ۶۰۰ ثانیه (۱۰ دقیقه) تعیین گردید (نمودار ۳).



نمودار ۳. مقایسه راندمان واجذب جیوه از نانو لوله های کربنی تک جداره و نانو ذرات پالادیوم- نانو لوله های کربنی چند جداره با دمای ثابت (۲۵۰ درجه سانتی گراد) در زمان های مختلف (n=۱۰)

۳-۵- نتایج آماری در واجذب دمایی جاذب ها:

برای تعیین صحت واجذب مقادیر جرمی مختلف جیوه توسط جاذب‌های مورد بررسی ابتدا مقادیری از بخارات جیوه در محدوده‌های جرمی قابل جذب توسط هر یک از نانو لوله‌های کربنی تک جداره و نانو ذرات پالادیوم- نانو لوله های کربنی چند جداره جذب و سپس این مقادیر مورد واجذب دمایی قرار گرفته و با مقدار اولیه‌ی جذب مقایسه گردید که نتایج حاکی از صحت بالای این ترکیبات در واجذب می باشد در این تحقیق از روش‌های آماری مختلف استفاده گردید (نمودار ۴).



نمودار ۴. نمایش رگرسیون خطی بین میانگین مقادیر جرمی جذب و واجذب توسط نانو لوله های کربنی تک جداره و نانو لوله کربن- پالادیم ($n = 6$)

نتایج حاصل آزمون آماری Two Way Anova به طور خلاصه در جدول ۳ نمایش داده شده است، همانگونه که مشاهده

می‌گردد مقادیر واجذب شده در محدوده‌ی جرمی (۰/۵ - ۰/۰۵) میکرو گرم جیوه در بین نانو لوله‌های کربنی تک جداره و نانو لوله کربن- پالادیم دارای اختلاف معنی داری ($p - Value > 0/05$) نمی باشد.

جدول ۳. مقایسه واجذب مقادیر جرمی توسط نانو لوله های کربنی تک جداره و نانو ذرات پالادیوم- نانو لوله های کربنی چند جداره ($n = 10$)

p - Value	جاذب	جاذب
۰/۹۵۰	SWCNTs	NPd-MWCNTs

۳-۶- قابلیت استفاده مجدد از جاذب ها:

برای تعیین قابلیت استفاده مجدد از نانو لوله های کربنی تک جداره و نانو لوله کربن -پالادیم، مقدار جرمی ۰/۱ میکرو گرم جیوه توسط جاذب ها مکرراً مورد جذب و واجذب قرار گرفت که نتایج بعد از ۳۰ بار تکرار پی در پی همچنان راندمان جذب برابر با ۱۰۰ درصد (بدون کاهش کارایی) را نشان داد. نتایج حاکی از قابلیت بالای استفاده مجدد و عمر طولانی جاذب‌ها است.

۳-۷- زمان ماندگاری بخارات جیوه توسط جاذب ها:

برای بررسی زمان ماندگاری بخارات جیوه روی جاذب ها، ابتدا جرم مشخصی از جیوه توسط جاذب ها جذب و بلافاصله انتهای لوله ها بوسیله پارافین محکم مهر و موم گردید. لوله ها در محیطی با دمای صفر درجه سانتی گراد قرار گرفته و پس از گذشت زمان های مختلف، لوله ها مجدداً واجذب دمایی و اندازه‌گیری شدند. میانگین درصد راندمان واجذب جیوه بر روی نانو

لوله های کربنی تک جداره و نانو لوله کربن- پالادیم بعد از سه هفته به ترتیب برابر با $(3/21 \pm 0.77\%)$ و $(4/31 \pm 0.105\%)$ بدست آمد. نتایج نشان داد که زمان ماندگاری برای نانو ذرات پالادیوم بیشتر است.

۴- بحث نتایج:

نتایج مطالعه نشان داد که نانو لوله های کربنی تک جداره و نانو ذرات پالادیوم- نانو لوله های کربنی چند جداره هر دو قادر به جذب مقادیر جرمی جیوه عنصری در تراکم های مختلفی از بخارات جیوه می باشند. ولی نانو لوله کربن- پالادیم از کارایی بیشتری در جذب و ماندگاری برخوردار است. در سایر مطالعات نیز توانایی این ترکیبات در جداسازی و حذف فلزات از محیط های آبی و گازی نشان داده شده است (۳۴-۴۱). مقادیر ۴۰ میلی گرم از نانو لوله های کربنی تک جداره دارای توانایی جذب کامل مقادیر جرمی جیوه نمی باشد ولی نانو لوله کربن-پالادیم این توانایی را دارند (جدول ۲)، این در حالی است که با افزایش این مقدار به ۸۰ میلی گرم حداکثر میزان جذب جرمی جیوه در هوا برای نانو لوله های کربنی تک جداره به ۰/۵ میکروگرم و برای نانو ذرات پالادیوم- نانو لوله های کربنی چند جداره تا ۸ میکرو گرم افزایش یافت، این افزایش جذب را می توان ناشی از پوشش پالادیم به روش های الکتروشیمی بر روی نانو لوله های چند دیواره دانست که براحتی با بخارات جیوه آمالگام تشکیل داده و در اثر واجذب دمایی بصورت بخار از پالادیوم جدا می گردد. لذا مقدار بهینه برای نانو لوله های کربن- پالادیم برابر با ۴۰ میلی گرم تعیین گردید. جذب مقادیر جرمی جیوه در غلظت های مختلف توسط نانو ذرات پالادیوم- نانو لوله های کربنی چند جداره یکسان بوده و تنها برای جذب مقادیر جرمی بالایی از جیوه (متناسب با ظرفیت جذب) به مقادیر بیشتری از نانو لوله کربن- پالادیم نیاز داریم. عواملی همچون جرم جیوه، مقدار جاذب و نوع جاذب تاثیری در حدود ۶۰ درصد را بر روی میزان جذب توسط جاذب های مورد بررسی و تحت شرایط حاکم بر این مطالعه را نشان داد. در مورد سهم ۴۰ درصدی عوامل دارای پتانسیل تاثیرگذار بر میزان جذب، می توان به دبی نمونه برداری، نحوه ی چیدمان جاذب ها در لوله، طول، قطر، مساحت سطحی و سایر ویژگی های جاذب و ... را اشاره نمود. با توجه اینکه تعداد مطالعات انجام شده برای واجذب به روش حرارتی بیشتر از روش شیمیایی است [۳۳] و اینکه نانو لوله های کربنی دارای خاصیت آب گریز می باشد، لذا در این مطالعه برای واجذب و احیاء مجدد نانو لوله های کربنی از روش واجذب حرارتی استفاده و دمای و زمان بهینه برای واجذب به ترتیب برابر با ۲۵۰ درجه سانتی گراد و ۶۰۰ تا ۸۰۰ ثانیه تعیین گردید.

۵- نتیجه گیری:

نانو لوله های کربنی تک جداره و نانو ذرات پالادیوم- نانو لوله های کربنی چند جداره دارای پتانسیل جذب، نمونه برداری و حذف بخارات جیوه هستند. با توجه به رابطه مستقیم بین جذب مقادیر جرمی جیوه توسط جاذب حذف بخارات جیوه توسط نانو لوله های کربنی تک جداره و نانو ذرات پالادیوم- نانو لوله های کربنی چند جداره انجام پذیر است. نانو ذرات پالادیوم- نانو لوله های کربنی چند جداره به علت تشکیل آمالگام ماندگاری بهتر، قدرت جذب و حذف بیشتر بخارات جیوه را دارند. نانو لوله

های کربنی تک جداره و نانو ذرات پالادیوم- نانو لوله های کربنی چند جداره هر دو قابل استفاده مجدد هستند و نتایج آنها بعد از ۳۰ بار استفاده تکرار پذیر است. حداکثر میزان جرم جیوه جذب شده برای نانو لوله های کربنی تک جداره به ۰/۵ میکروگرم و برای نانو ذرات پالادیوم- نانو لوله های کربنی چند جداره تا ۸ میکروگرم می باشد. بنابراین پوشش پالادیوم کارایی نانو لوله های کربنی را بالاتر برده و می توان از مقادیر جرمی کمتر آن در حذف بخارات جیوه استفاده نمود.

۶- تقدیر و تشکر:

این مطالعه مربوط به طرح پژوهشی مصوب پژوهشکده سلامت صنعت نفت می باشد. لذا بدین وسیله از همکاری و حمایت های ارزنده ریاست محترم پژوهشکده سلامت صنعت نفت و معاونت محترم پژوهش و فناوری تشکر بعمل می آید.

Investigation and determination of mercury vapor absorption by Nano particle palladium sorbent

Hamid Shirkhanloo^{1,*}, Hadi Farahani², Mohammad Javad Kian¹, Farrokh Eftekhari¹ and Shahnaz Shahroki¹

¹Iranian Petroleum Industry Health Research Institute (IPIHRI)- Occupational and Environmental Health Research Center(OEHRC), Tehran, Iran.

²Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

Received: 1 September 2012 Received in revised form: 31 October 2012 Accepted: 21 November 2012

Abstract

Mercury is a toxic metal, without biological effect in human body and causes CNS and renal disease. So, removal of mercury vapor through sorbents is an important environmental problem. Due to high capability of nano particle sorbents, nano particle palladium modified on multi wall carbon nano tube (NPd-MWCNT) and single wall carbon nano tube(SWCNT) were selected for this investigation. In this study, instrumental conditions, method procedure and different effect parameters such as, absorption and adsorption efficiency, absorption capacity, temperature, time and repeatability were studied and optimized. In addition the efficiency of sorbents was compared. Absorption capacity and efficiency of sorbents depend on the amount of sorbent, kind of nano particle and mercury mass concentration. For 80 mg of sorbents, working range of NPd-MWCNT and SWCNT were achieved 0.01-3 μg and 0.02- 0.7 μg respectively. Limit of detection (LOD) of NPd-MWCNT (0.003 μg) and SWCNT (0.006 μg) were obtained. In this research, mercury vapor was determined and produced by cold vapor atomic absorption spectrometry (CV-AAS) and mercury pilot respectively. The results show us, the maximum absorption capacity of NPd-MWCNT (8 $\mu\text{g g}^{-1}$) was higher than SWCNT (0.5 $\mu\text{g g}^{-1}$) and NPd-MWCNT that had high potential mercury removal.

Keywords: Mercury vapor, Mercury gas pilot, Single wall carbon nano tube, Nano particle palladium, Cold vapor atomic absorption spectrometry

*. **Corresponding Author:** Iranian Petroleum Industry Health Research Institute (IPIHRI) - Occupational and Environmental Health Research Center(OEHRC),Tehran, Iran.
E-mail address: hamidshirkhanloo@yahoo.ca

۷- مراجع:

- [1] M. J. Jamshidi Shadbad , *Korean j. Chem. Engineer.* **28** (2010) 1029.
- [2] D. C. Johnson and R. S. Braman, *Environ. Sci. technol.* **8** (1974) 1003.
- [3] S. E. Lindberg and W. Stratton, *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 46.
- [4] M. Neghab, *Iran Occupational Health*, **26** (2010) 33.
- [5] H. Yang, Z. Xu, M. Fan, A. E. Bland and R. R. Judkins, *J. hazard. Mater.* **146** (2007) 1.
- [6] L. Zhou, X. Zhang and H. Yang, *Recent Patents on Materials Science*, **2** (2009) 229.
- [7] E. J. Granite, H. W. Pennline and R. A. Hargis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 1020.
- [8] P. B. Tchounwou, *Environ. Toxicol.* **18** (2003) 149.
- [9] E. Pitoniak, et al., *J. Nanopart. Res.* **5** (2003) 281.
- [10] C. Lu, C. Liu, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **81** (2006) 1932.
- [11] G. Luo, H. Yao, M. Xu, X. Cui, W. Chen and R. Gupta, *Energy & Fuels*, **24** (2009) 419.
- [12] N. H. Stacey, *Occupational toxicology*, CRC press, (2004) 317.
- [13] G. Kazantzis, *Medicina del Levoro*, **93** (2003) 139.
- [14] E. Pitoniak, *J. Nanopart. Res.* **5** (2003) 281.
- [15] M. Gochfeld, *Ecotoxicol. Environ. Safety*, **56** (2003) 174.
- [16] OSHA Manual of Analytical Methods, Organic Methods Evaluation Branch, OSHA Salt Lake Technical Center, Salt Lake City, (1998)1802.
- [17] NIOSH Manual of analytical methods, U.s. department of health and human services, NIOSH Publication, 4thed, (1994) 94.
- [18] V. N. Popov, *Mater. Sci. Eng.* **43** (2004) 61.
- [19] G. Korneva, A Thesis about functionalization of carbon nanotube, Faculty Drexel University, (2008).
- [20] R. Yan, D. T. Liang and J. H. Tay, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **6** (2003) 399.
- [21] P. M. Ajayan and O. Z. Zhou, *Carbon Nanotubes*, **80** (2001) 391.
- [22] R. Hirlekar, *Asian J. Pharm. Clin. Res.* **2** (2009) 17.
- [23] Bi. Ning, C. Yanhua and Qi. Haibo, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **166** (2012)766.
- [24] M. J. Shadbad, A. Mohebbi and A. Soltani, *korean J. chem. Eng.* **28** (2010) 1029.
- [25] S. Vellaichamy and K. Palanivelu , *J. hazard. Mater.* **185** (2011) 1131.
- [26] M. I. Kandah and J. L. Meunier, *J. hazard. Mater.* **146** (2007) 283.
- [27] S. Tajik and A. L. I. T. Mohamma , *Desalination*, **278** (2011) 57.
- [28] O. Moradi, K. Zare and M. Yari , *Int. J. Nano Dim.* **1** (2011) 203.
- [29] M. P. Yogendra, Q. Shizhi and L. C. Chad, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **83** (2008) 7.
- [30] F. Su, C. Lu and S. Hu, *Physicochemical and Engineering Aspects*, **353** (2010) 83.
- [31] P. Liang, Y. Liu and L. Guo, *Spectrochimica Acta* , **60** (2005) 125.
- [32] A. Safavi, N. Maleki and M. M. Doroodmand, *J. hazard. Mater.* **173** (2010) 622.
- [33] C. Y. Kuo, *J. hazard. Mater.* **152** (2008) 949.
- [35] Lu. Chungsyng and Hu. Sukkai, *Colloids and Sufaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **353** (2010) 83.
- [36] J. Hu, et al., *J. hazard. Mater.* **162** (2009) 1542.
- [37] S. Tajik and M. A Taher, *Desallination*, **278** (2011) 57.
- [38] O. Moradi, K. Zare and M. Yari, *Int. J. Nano. Dim.* **1** (2008) 203.

- [39] M. L. Kandah and J. L. Meunier, *J. hazard. Mater*, **146** (2007) 283.
- [40] L. Y. Liang Pei and Li. Guo, *Spectrochimica Acta Part B*, **60** (2005)125.
- [41] M. T. Martinez, et al., *Carbon*, **42** (2004) 1237.
- [42] B. David, A. Aeschliman and A. Glenn, *Earth Environ. Sci Technol.* **33** (1999) 2278.
- [43] E. J. Granite, R. A. Hargis and H. W. Pennline, Federal Energy Technology Center, United States Department of Energy, Pittsburgh, Pennsylvani, (2011).