

استفاده از نانولوله کربنی مغناطیسی برای استخراج و اندازه‌گیری وانادیوم در آب‌های زیست‌محیطی

محسن زیب⁺*

گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد، تهران، ایران

هادی فراهان

پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

چکیده: در این مطالعه نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی (MMWCNT) به عنوان فاز جاذب برای استخراج، پیش‌تخلیظ و اندازه‌گیری غلظت‌های بسیار کم وانادیوم در نمونه آب‌های زیست‌محیطی توسط اسپکترومتری جذب اتمی - کوره الکتروترمال استفاده شد. ویژگی‌های ساختاری نانولوله سنتز شده توسط فناوری‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) مورد بررسی قرار گرفت. به دلیل خاصیت مغناطیسی جاذب سنتز شده، جداسازی آن از محلول آبی دارای آنالیت بدون استفاده از ساترفیوژ و فیلتراسیون تنها با استفاده از یک مگنت بیرونی انجام شد. وانادیوم توسط لیگاند N-بنزیل - N-فنیل هیدروکسیل آمین به کمپلکس تبدیل و سپس به فاز جامد استخراج و در نهایت برای آنالیز به دستگاه تزریق شد. متغیرهای موثر بر فرآیند استخراج شامل مقدار جاذب، غلظت لیگاند، pH محلول و شرایط واجذب بررسی و بهینه شدند. در شرایط بهینه محدودده خطی در ناحیه ۲۵ الی ۲۰۰۰ نانوگرم بر لیتر به همراه ضریب همبستگی ۰/۹۹۷، حد آشکار سازی ۸ نانوگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی ۳/۹ درصد (شش مرتبه تکرار) به دست آمد. این روش برای اندازه‌گیری مقدارهای ناچیز وانادیوم در نمونه‌های آب زیست‌محیطی استفاده و درستی روش با به کارگیری آزمایش‌های باز یافت و آنالیز نمونه مرجع تأیید شد.

واژگان کلیدی: نانولوله‌های کربنی چند دیواره مغناطیسی؛ اسپکترومتری جذب اتمی - کوره الکتروترمال؛ وانادیوم؛ نمونه آب‌های زیست‌محیطی

Keywords: Magnetic multi-wall carbon nanotube; Electrothermal atomic absorption spectrometry; Vanadium; Environmental water samples

مقدمه

پتروشیمی (به‌طور عمده به عنوان کاتالیست در فرایندهای گوناگون) و نظامی (قطعات موتور و بدنه هواپیماها، تانک‌ها و سایر تجهیزات)

وانادیوم فلزی خاکستری رنگ، سخت و با مقاومت مکانیکی بسیار بالاست. این عنصر در صنایع فولاد (تولید انواع ورق‌های مقاوم)،

*E-mail: zeeb.mohsen@gmail.com

*عهده دار مکاتبات

کاهش اثرهای منفی بافت نمونه را نیز میسر می‌نماید (امین و همکاران^{۱۷}، لویز گارسیا و همکاران^{۱۸}، پیرزینسکا و همکاران^{۱۹}، اسدالهی و همکاران، انصاری و همکاران، اسلامی و همکاران، تبریزی و همکاران، چن^{۲۰} و همکاران [۱۴-۱۹]). شاید مهم‌ترین بخش در روش اخیر انتخاب فاز جامد باشد که باید بر اساس ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی آنالیت هدف از یک سوی و پیچیدگی بافت نمونه از سوی دیگر، به دقت صورت پذیرد. بدین ترتیب، طراحی و ساخت مواد نوین به عنوان فاز استخراجی در روش SPE یکی از زمینه‌هایی می‌باشد که به‌تازگی به شکل جدی در کانون توجه پژوهشگران قرار گرفته است (هی و همکاران^{۲۱}، آندرید/نروا و همکاران^{۲۲}، راولو پرز^{۲۳}، هررولاتور^{۲۴} [۱۹-۲۲]).

امروزه استفاده از نانومواد در همه بخش‌های زندگی بشر با سرعت زیادی در حال گسترش است. از جمله این موارد می‌توان به کاربردهای گسترده این ترکیب‌های مهم در شیمی تجزیه اشاره نمود. برای نمونه نانولوله‌های کربنی به‌تازگی به عنوان فازهای جامد نوین برای استخراج و پیش‌تغلیظ انواع آنالیت‌ها به کار رفته و نتیجه‌های بسیار خوبی نیز به‌دست آمده است (آگوستو و همکاران^{۲۵}، گیلارت و همکاران^{۲۶} [۲۳، ۲۴]).

مساحت بالای سطح، ویژگی‌های مکانیکی، شیمیایی و برخی ویژگی‌های الکتریکی این دسته از ترکیب‌ها آن‌ها را در رده نسل نوینی از جاذب‌های ارزشمند در SPE قرار داده است (پلوتکا و اسلیکا و همکاران^{۲۷}، والتیتی و همکاران^{۲۸} [۲۵ و ۲۶]). از ویژگی‌های یگانه دیگر این مواد می‌توان به امکان پیوند زدن انواع ترکیب‌ها بر روی آن‌ها و اصلاح ویژگی‌های سطح اشاره کرد که به طور چشم‌گیری بر انتخاب‌پذیری^{۲۹} روش تجزیه‌ای موثر است. در یک نگاه کلی نانولوله‌های کربنی را می‌توان به دو دسته تک‌دیواره^{۳۰} (SWCNT)

به وفور استفاده می‌شود (پیرزینسکا^۱، سوزا و همکاران^۲ [۱ و ۲]). واندایوم دارای حالت‌های اکسیداسیون بسیاری از ۳- تا ۵+ بوده ولی شکل غالب آن در نمونه‌های حقیقی و طبیعت حالت اکسیداسیون ۴+ و ۵+ است و این در حالی است که حالت ۵+ سمیت بالایی دارد. به دلیل حضور واندایوم در محیط زیست و سمیت بالای آن که انواع نارسایی و اختلالات را برای بدن انسان و سایر موجودات زنده ایجاد می‌کند، اندازه‌گیری مقادیر آن بسیار کم آن دارای اهمیت فراوان است (گورکان و همکاران^۳، ژو و همکاران^۴ [۳، ۴]). همچنین سازمان‌های جهانی متولی سلامت و محیط زیست حدود مجازی را برای حضور این عنصر تعیین نموده‌اند. برای نمونه استاندارد ملی شماره ۱۰۵۳ ایران غلظت ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر را به عنوان مقدار بیشینه مجاز واندایوم در آب شرب در نظر گرفته است (سازمان ملی استاندارد ایران^۵ [۵]).

تاکنون روش‌های گوناگونی برای استخراج و پیش‌تغلیظ واندایوم در بافت‌های گوناگون گزارش شده است که از آن جمله می‌توان به استخراج مایع - مایع (LLE^۷) (پیلای و همکاران^۸، فرانکن برگر و همکاران^۹ [۶، ۷])، آنالیز جریان پیوسته (FIA^{۱۰}) (کیم و همکاران^{۱۱} [۸]) و میکرواستخراج فاز مایع (LPME^{۱۲}) (نائیمولاه و همکاران^{۱۳}، ژو و همکاران^{۱۴}، فیلیک و همکاران^{۱۵} [۹، ۱۰]) اشاره کرد. به طور کلی روش‌های یاد شده دارای عیب‌هایی از جمله مصرف بالای حلال‌های آلی و سمی، گران بودن تجهیزات، راندمان پائین عملیات استخراج و آسان نبودن اجرای روش می‌باشند. در این میان، استفاده از روش استخراج فاز جامد (SPE^{۱۶}) به عنوان تکنیکی با صحت و دقت قابل قبول و کارایی مناسب مورد توجه بوده که افزون بر سادگی، فاکتور تغلیظ بالا و

(۱) Pyrzyńska K.

(۳) Gürkan R. et al.

(۵) National Iranian Standard Organization

(۷) Liquid-liquid extraction

(۹) Frankenberger A. et al.

(۱۱) Kim M.L. et al.

(۱۳) Naemullah T. et al.

(۱۵) Filik H. et al.

(۱۷) Amin A.S. et al.

(۱۹) Pyrzyńska K. et al.

(۲۱) He M. et al.

(۲۳) Ravelo-Pérez et L.M. al.

(۲۵) Augusto F. et al.

(۲۷) Płotka-Wasyłka J. et al.

(۲۹) Selectivity

(۲) Souza V.S. et al.

(۴) Zhu X. et al.

(۶) Matrixes

(۸) Pillai S.G. et al.

(۱۰) Flow Injection Analysis

(۱۲) Liquid Phase Microextraction

(۱۴) Zhu X. et al.

(۱۶) Solid Phase Extraction

(۱۸) López-García I. et al.

(۲۰) Chen

(۲۲) Andrade-Eiroa A. et al.

(۲۴) Herrero Latorre C. et al.

(۲۶) Gilart N. et al.

(۲۸) Valentini F. et al.

(۳۰) Single Wall Carbon Nano Tube

استفاده شد. برنامه گرمایی کوره در جدول ۱ نشان داده شده است. اسیدیته محلول‌ها توسط pH متر مدل Metrohm ۸۲۳ مجهز به الکتروود شیشه‌ای (ساخت سوئیس) اندازه‌گیری و تنظیم شد. یک مگنت ۰/۶ تسلا به اندازه‌های $5 \times 5 \times 5$ (ساخت چین) برای جداسازی فاز جامد از محلول به کار گرفته شد. اندازه‌گیری‌های پراش پرتو X توسط دستگاه مدل STADI-MP (ساخت آلمان) با استفاده از مونوکروماتور Cu با تابش $K\alpha$ صورت گرفت. ثبت طیف‌های فروسرخ توسط اسپکترومتر FTIR مدل Bruker22 (ساخت آلمان) انجام شد. ویژگی‌های ساختاری نانولوله‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips XL30 (ساخت هلند) مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی ویژگی‌های مغناطیسی جاذب از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی استفاده شد (کاشان، ایران). از یک حمام امواج فرا صوت مدل Metler (ساخت آلمان) برای پخش نمودن جاذب در محیط آبی استفاده شد.

مواد شیمیایی و واکنشگرها

همه مواد و واکنشگرها از درجه تجزیه‌ای تهیه شدند. محلول‌های استاندارد توسط آب یون‌زدایی شده تهیه شدند. سایر مواد شیمیایی شامل استون، متانول، استونیترل، نیتریک اسید، آمونیوم فریک سولفات، آمونیوم فرس سولفات، آمونیوم هیدروکسید ۲۵ درصد، هیدروژن پروکسید ۳۰ درصد، آمونیاک و NH_4VO_3 از فرآورده‌های شرکت مرک (ساخت آلمان) تهیه شد. نانولوله کربنی چند دیواره با خلوص ۹۵ درصد و تعداد دیواره‌های ۳ تا ۱۵ از Plasmachem (ساخت آلمان) خریداری شد. محلول استاندارد وانادیوم با غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر با حل نمودن NH_4VO_3 در آب یون‌زدایی شده تهیه شد. همچنین یک ماده مرجع برای بررسی درستی روش با شماره SRM-1643E (تأیید شده توسط مؤسسه ملی استاندارد و فناوری آمریکا^(۱)) مورد استفاده قرار گرفت.

نمونه‌های حقیقی

نمونه‌های حقیقی مورد بررسی در این مطالعه مشتمل بر آب شهر تهران، آب رودخانه جاجرود (واقع در شرق استان تهران) و آب دریاچه شهدای خلیج فارس (واقع در منطقه ۲۲ شهر تهران،

و چند دیواره^(۱) (MWCNT) تقسیم‌بندی نمود. بدین ترتیب، صفحات هگزگونالی گرافیتی پیچیده شده و لوله‌هایی را به دو شکل یاد شده ایجاد می‌کند که ویژگی‌های یگانه دیگری مانند توزیع روزه‌های ریز، دانسیته پایین و حضور گروه‌های عاملی پیوند خورده بر روی سطح را مهیا می‌کند (لیگلر و همکاران^(۲)، اسکیدا و همکاران^(۳)، کومار تاکور و همکاران^(۴) [۲۷-۲۹]). با عنایت به ویژگی‌های شیمی فیزیکی نانولوله‌های کربنی، می‌توان آن‌ها را به عنوان گزینه‌ای مناسب در استخراج فاز جامد مد نظر قرار داد. باید توجه داشت که یکی از عیب‌های به کارگیری این ترکیب‌ها در ستون‌های متداول استخراج فاز جامد امکان گرفتنی ستون است به ویژه زمانی که محیط دارای ذره‌های معلق باشد. از این رو به منظور بهینه‌سازی کاربرد آن‌ها، مغناطیسی نمودن سطح با استفاده از نانو ذره‌های اکسید آهن می‌تواند اصلاح سطح دلخواهی به شمار رود. نانولوله‌های کربنی مغناطیسی به خوبی در نمونه‌های آبی پخش می‌شوند و جداسازی آن‌ها توسط یک میدان مغناطیسی خارجی (مگنت) به سادگی مهیا می‌شود. نانولوله‌های کربنی مغناطیسی را می‌توان به عنوان فاز جامد در SPE به کار گرفت و با استفاده از آن‌ها بسیاری از آلاینده‌ها و فلزهای سنگین را از نمونه‌های آبی حذف نمود (اسپلتینی و همکاران^(۵)، هررولاتور و همکاران^(۶) [۳۰، ۳۱]). در این تحقیق و با توجه به ویژگی‌های یگانه MWCNT، نخست یک ترکیب نانولوله نوین سنتز شد و به عنوان فاز جامد در فرآیند SPE برای استخراج و پیش‌تغلیظ وانادیوم در محیط آبی به کار گرفته شد. پس از استخراج عمل واجذب آنالیت صورت پذیرفت و در مرحله بعد، فاز واجذب غنی شده برای اندازه‌گیری غلظت‌های بسیار کم وانادیم به دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی مجهز به کوره الکتروترمال معرفی شد. سرانجام کارایی روش در استخراج، پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مقادیر کمی وانادیوم در نمونه مرجع استاندارد و آب‌های زیست‌محیطی مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

دستگاه‌ها

دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی Perkin-Elmer سری ۴۰۰ مجهز به یک لوله گرافیتی پیروالکتریکی (ساخت آمریکا) برای اندازه‌گیری‌های کمی به کار گرفته شد. لامپ هالوکاتد وانادیم در طول موج ۳۱۸/۵ نانومتر و جریان ۲۰ میلی آمپر و پهنای باند ۰/۱ نانومتر

(۱) Multi Wall Carbon Nano Tube (MWCNT)

(۳) Scida K. et al.

(۵) Speltini A. et al.

(۷) National Institute of Standards and Technology (NIST)

(۲) Ligler F.S. et al.

(۴) Kumar Thakur V. et al.

(۶) Herrero Latorre C. et al.

جدول ۱- شرایط کوره الکتروترمال در اندازه‌گیری وانادیم

مرحله	تبخیر حلال (I)	تبخیر حلال (II)	پیرولیز	اتم‌سازی	پاک‌سازی کوره
دما (درجه سلسیوس)	۱۲۰	۲۵۰	۱۸۰۰	۲۵۰۰	۲۷۰۰
زمان (ثانیه)	۳۰	۱۰	۲۰	۵	۳

آزمایش منتقل شد. سپس pH نمونه بر روی ۹/۵ تنظیم شد و مقدار ۱۰ میلی‌گرم نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی به آن افزوده شد. در این جا یک کمپلکس بین وانادیوم و لیگاند انتخابی تشکیل می‌شود که ویژگی‌های آب‌گریزی بالایی دارد و شرایط استخراج از محیط آبی به خوبی مهیا می‌شود. بعد از آن، نمونه به یک حمام موج فراصوت منتقل شد و به مدت ۵ دقیقه در معرض تابش امواج قرار گرفت تا نانولوله‌های کربنی در سرتاسر نمونه پخش شود. نانولوله‌های کربنی مغناطیسی به دلیل ویژگی‌هایی مانند توزیع ریزه‌های ریز، دانسیته پایین، آب‌گریزی مناسب و حضور گروه‌های عاملی پیوند خورده شرایط استخراج کمپلکس وانادیوم به فاز جامد را به خوبی فراهم می‌کنند. در این مرحله کمپلکس وانادیوم به درون فاز جاذب استخراج می‌شود. سپس مگنت ۰/۶ تسلا با ابعاد ۵ × ۵ × ۵ در انتهای لوله نمونه قرار داده شد تا جاذب مغناطیسی در انتهای لوله جمع‌آوری شود در حالی که محلول بالایی دور ریخته شد. عمل واجذب کمپلکس توسط ۱۵۰ میکرولیتر از نیتریک اسید ۲ مولار در اتانول (۵۰ درصد حجمی - حجمی به عنوان حلال شوینده) انجام شد. در این مرحله وانادیوم وارد حلال واجذب می‌شود. بعد از هم‌زدن محلول و استفاده دوباره از مگنت برای جمع‌آوری جاذب مغناطیسی در انتهای ظرف، ۲۰ میکرولیتر از محلول واجذب دارای آنالیت به کوره دستگاه جذب اتمی تزریق شد و جذب محلول اندازه‌گیری شد تا با استفاده از منحنی برازش اندازه‌گیری‌های کمی صورت گیرد. لامپ هالوکاتد وانادیم در طول موج ۳۱۷/۵ نانومتر و جریان ۲۰ میلی‌آمپر و پهنای باند ۰/۱ نانومتر در این اندازه‌گیری‌ها استفاده شد. شکل شماره ۱ خلاصه مرحله‌های استخراج آنالیت به روش مورد نظر را به تصویر می‌کشد.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی ساختار نانولوله مغناطیسی

تحلیل طیف FT-IR

شکل شماره ۲ طیف FTIR نانولوله Fe₃O₄-MWCNT را نشان می‌دهد. در این طیف یک پیک به‌طور کامل مشخص در ۱۶۳۲ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کربونیل گروه کربوکسیل می‌باشد و پیک پهن

در نزدیکی پارک جنگلی چیتگر) انتخاب شدند. نمونه‌برداری^۱ و نگهداری^۲ آنالیت هدف بر اساس روش استاندارد بین‌المللی صورت پذیرفت (روش‌های استاندارد آزمون اب و پساب^۳ [۳۲]). به منظور حذف ذره‌های معلق احتمالی، نمونه‌های یاد شده از صافی ۰/۴۵ میکرومتر ساخت شرکت Millipore (ساخت آمریکا) عبور داده شدند. همه نمونه‌ها تا زمان آنالیز در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری شدند.

تهیه نانو لوله‌های چند دیواره‌ی مغناطیسی^۴ (MMWCNT)

نخست با شناورسازی نانولوله‌های چند دیواره در نیتریک اسید و هم‌زدن آن در دمای ۵۰ درجه سلسیوس در طول یک شبانه‌روز، خالص‌سازی نانولوله‌ها صورت پذیرفت. نانولوله‌های خالص شده توسط آب و اتانول شسته و در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس خشک شدند. سپس با استفاده از هم‌رسوبی شیمیایی Fe²⁺ و Fe³⁺ در محلول بازی نانولوله‌های چند دیواره‌ی مغناطیسی تهیه شدند. نسبت معمولی Fe²⁺ و Fe³⁺ ۱ به ۲ تنظیم گردید. بدین ترتیب ۰/۵ گرم از نانولوله‌ی خالص شده در ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول دارای ۰/۸۵ (NH₄)₂ Fe(SO₄).6H₂O و ۱/۲۵۵ گرم (NH₄)Fe(SO₄)₂.12H₂O در دمای ۵۰ درجه سلسیوس تحت اتمسفر نیتروژن قرار گرفت. در ادامه محلول به مدت ۱۰ دقیقه تحت تابش امواج فرا صوت قرار گرفت و ۲۰ میلی‌لیتر NH₄OH مولار به صورت قطره قطره افزوده شد تا ذره‌های آهن اکسید رسوب کند. pH محلول در بازه‌ی ۱۱-۱۰ کنترل شد. واکنش به مدت ۳۰ دقیقه دیگر ادامه داده شد تا رشد ذرات کامل شود. محلول سوسپانسیون در دمای اتاق سرد شد و توسط یک مگنت، نانولوله‌های کربنی چند دیواره مغناطیسی جدا و توسط اتانول و آب یون‌زدایی شده سه بار شسته و خشک گردیدند.

روش استخراج

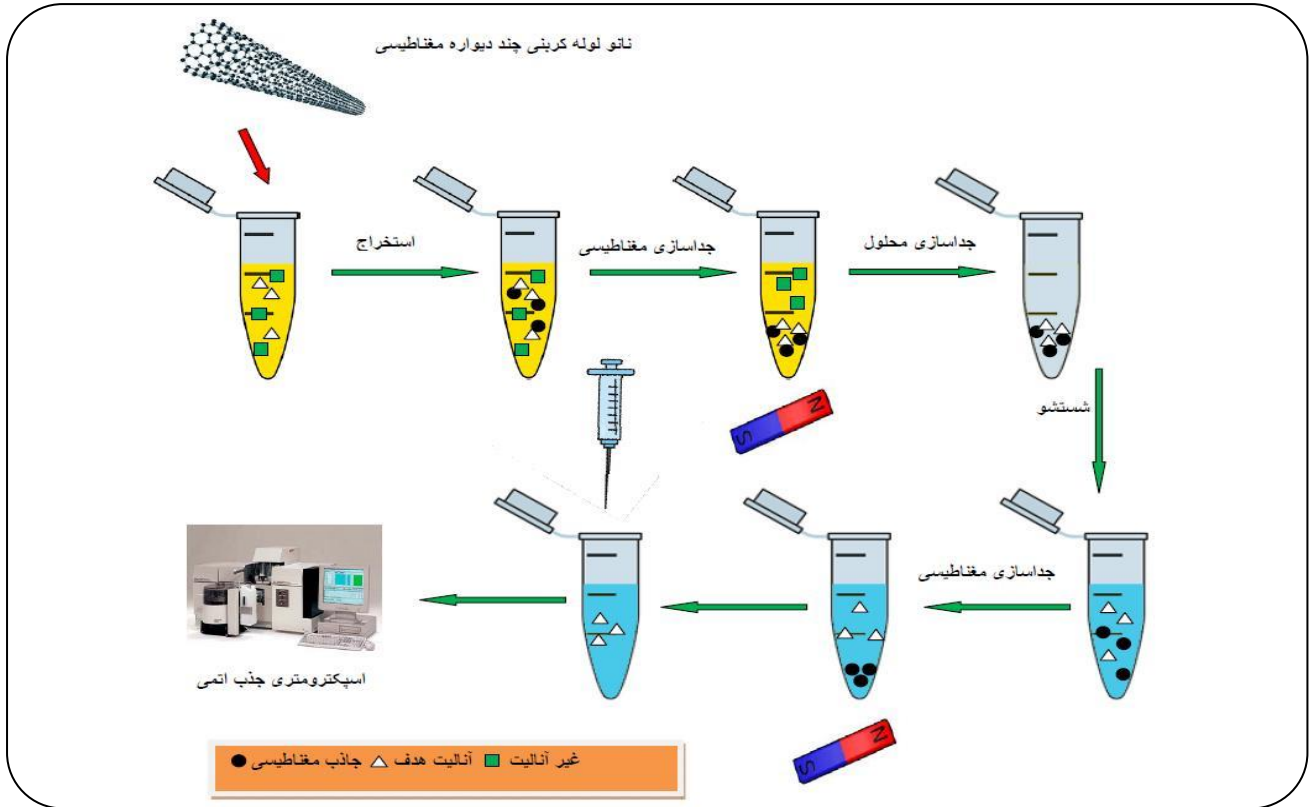
۳۰ میلی‌لیتر نمونه شامل ۱۰^{-۵} × ۹ مولار از عامل شلاته‌کننده (N- بنزویل - N فنیل هیدروکسیل آمین (OPHA)) و وانادیوم به لوله‌های

(۱) Sampling

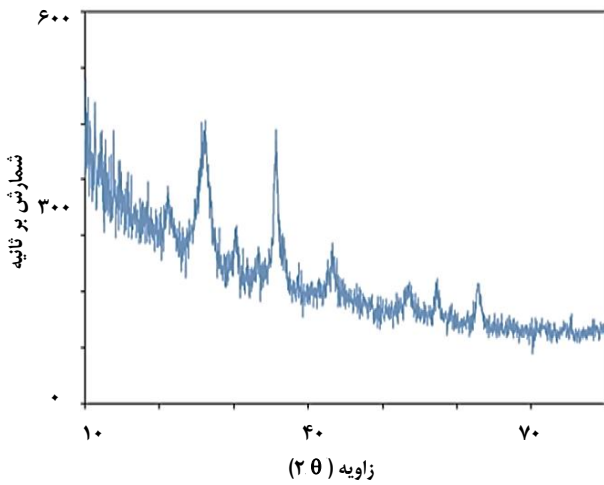
(۳) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

(۲) Preservation

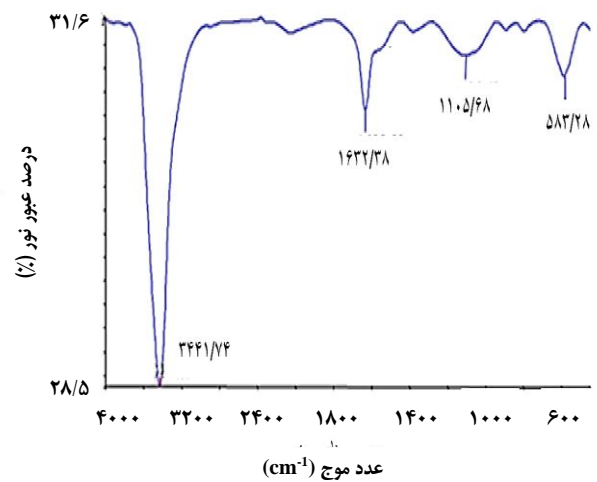
(۴) Magnetic Multi Wall Carbon Nano Tube



شکل ۱- خلاصه‌ای از مراحل استخراج، پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری وانادیوم با روش توسعه یافته



شکل ۳- طیف XRD از نانولوله Fe₃O₄-MWCNT

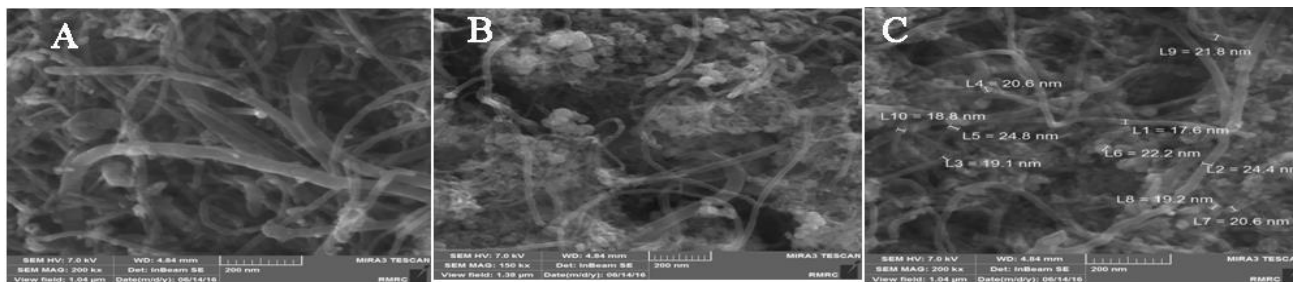


شکل ۲- طیف FT-IR نانولوله Fe₃O₄-MWCNT

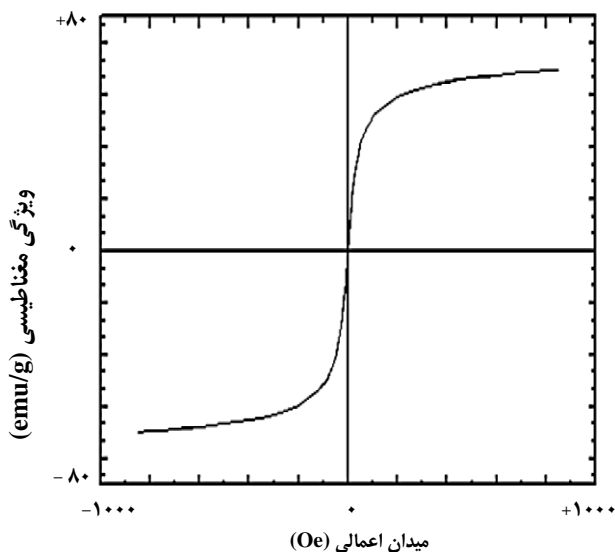
تحلیل طیف پراش پرتو ایکس

شکل ۳ الگوی پراش پرتو X (XRD) نانولوله مغناطیسی سنتز شده را نشان می‌دهد. تحت شرایط واکنش، چهار نوع اکسید آهن شامل مگنتیت (Fe₃O₄)، مگمیت (Y-Fe₂O₃)، هماتیت (α - Fe₂O₃)، و گنوتیت (FeO(OH)) تولید می‌شود. از میان آن‌ها تنها مگنتیت و

دیده شده در 3431 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل است. همچنین پیک دیده شده در 583 cm^{-1} بیانگر ارتعاش کششی Fe-O می‌باشد. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان می‌دهد که ترکیب ساخته شده دارای MWCNT و Fe₃O₄ بوده و ویژگی مغناطیسی مورد نظر را تأمین می‌کند.



شکل ۴- تصویر SEM از (A) MWCNT، (B) MMWCNT و (C) MMWCNT همراه با اندازه ذره‌های (C)



شکل ۵- طیف VSM از نانولوله Fe₃O₄-MWCNT

اثر مقدار جاذب

برای بررسی اثر مقدار نانولوله مغناطیسی بر روی اندازه‌گیری و نادیم، مقادیرهای گوناگون از جاذب در محدوده ۳ تا ۲۰ میلی‌گرم به محلول نمونه افزوده شد و جذب‌های به دست آمده پس از استخراج مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۶). با افزایش مقدار جاذب از ۳ تا ۱۰ میلی‌گرم جذب افزایش و بعد از آن به تقریب به صورت ثابت در آمد. از این رو به منظور رسیدن به حساسیت چشمگیر مقدار ۱۰ میلی‌گرم از جاذب به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

اثر pH

pH محلول یکی از مهمترین پارامترهای کنترل کننده جذب سطحی است (تورمن و همکاران^۳ [۳۴]). این متغیر در بازه‌ی ۳ تا ۱۲ مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۷ مشخص است

مگمیت دارای ویژگی‌های مغناطیسی می‌باشد. طیف XRD نانولوله مغناطیسی چهار پیک پرارش در $57/2^\circ$ و $42/3^\circ$ ، $35/6^\circ$ ، $30/2^\circ$ و θ_{22} مربوط به مگمیت یا مگنتیت می‌باشد. همچنین پیک‌های دیده شده در $62/1^\circ$ و $53/7^\circ$ θ_{22} شاید مربوط به حضور هماتیت است. پیک‌های پرارش در $26/5^\circ$ θ_{22} مربوط به نانولوله کربن خالص است که نشان می‌دهد ساختار نانولوله کربن بعد از هم رسوبی Fe₃O₄ تخریب شده است. همه پیک‌های پرارش دیده شده به صورت زیر و دارای همانندی زیادی با استانداردهای گزارش شده می‌باشند (کیو و همکاران^۱ [۳۳]):

$$35/578^\circ, 43/180^\circ, 53/652^\circ, 788^\circ, 62/757^\circ) \\ \text{Fe}_3\text{O}_4 (\theta_{22} = 30/014^\circ,$$

تحلیل تصویرهای میکروسکوپ الکترون روبشی

شکل ۴ نمایانگر تصویر SEM ثبت شده از نانولوله کربنی چند دیواره و نانولوله کربنی چند دیواره‌ی مغناطیسی سنتز شده است. تصویرهای شبکه نانولوله‌های کربنی چند دیواره همراه با خوشه‌های آهن اکسید که به سطح آن متصل شده را نشان می‌دهد که این امر تأییدی بر ویژگی مغناطیسی نانولوله است.

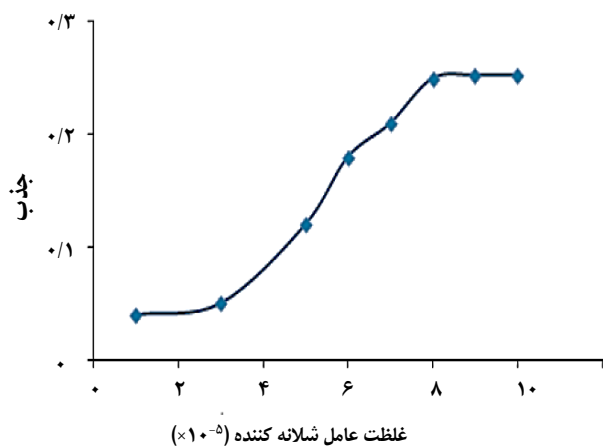
بررسی ویژگی‌های مغناطیسی جاذب توسط دستگاه VSM

ویژگی‌های مغناطیسی جاذب توسط دستگاه VSM در دمای اتاق (۲۵ درجه سلسیوس) و در گستره ± 10000 Oe مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ منحنی جذب را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده شد، در نمونه سنتز شده، نیروی وادارندگی^۲ به تقریب برابر با صفر می‌باشد. منحنی به دست آمده نشان دهنده رفتار ابر پارامغناطیسی فرآورده سنتز شده می‌باشد. همان‌گونه که مشخص است مقدار مغناطیس اشباع در جاذب مغناطیسی برابر با ۷۰ emu/g می‌باشد.

(۱) Qu S. et al.

(۳) Thurman E.M. et al.

(۲) coercive force



شکل ۸- اثر غلظت عامل شلاته کننده، شرایط آزمایش: غلظت وانادیوم ۷۵۰ نانوگرم در لیتر، $pH = 9/5$ ، زمان استخراج ۵ دقیقه، مقدار جاذب ۱۰ میلی‌گرم، شوینده ۱۵۰ میکرولیتر نیتریک اسید ۲ مولار در اتانول (۵۰ درصد حجمی - حجمی)

اثر غلظت عامل شلاته کننده

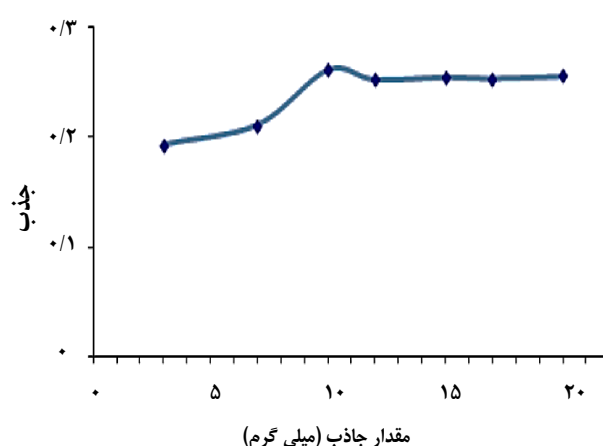
در این بخش اثر غلظت‌های گوناگون عامل شلاته کننده (BPHA) بر روی حساسیت روش بررسی شد. این پارامتر در بازه‌ی ۱۰^{-۵} تا ۱۲ × ۱۰^{-۵} مولار مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۸). نتیجه‌های به‌دست آمده نشان داد که بهترین حساسیت و تکرارپذیری در غلظت ۹ × ۱۰^{-۵} مولار قابل دستیاری است. پس از این مقدار تغییر چشمگیری در سیگنال‌های تجزیه‌ای دیده نشد. از این رو مقدار یاد شده از BPHA به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

اثر زمان استخراج

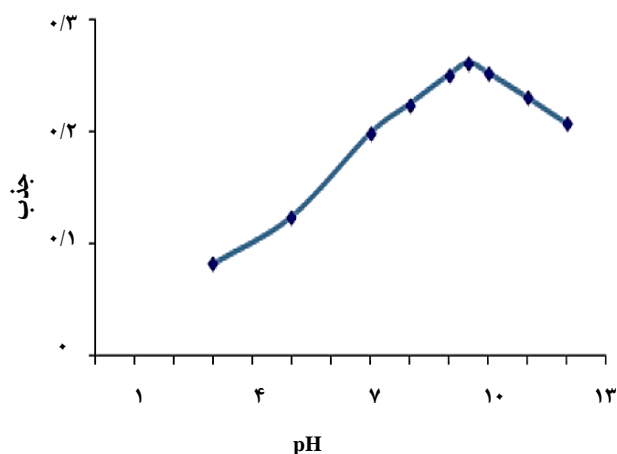
زمان استخراج یکی از پارامترهای مهم و تأثیرگذار در کارایی روش استخراج است. این پارامتر به شکل معنی‌داری بر فرآیند انتقال جرم تأثیرگذار است (تلیچاک^۲ [۳۶]). در این روش، زمان تابش امواج فراصوت به عنوان زمان استخراج در نظر گرفته شده و در بازه ۱ تا ۲۰ دقیقه مطالعه گردید (شکل ۹). نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که کارایی استخراج با افزایش زمان استخراج بالاتر رفته و از ۵ دقیقه به بعد به تقریب به یک مقدار ثابت می‌رسد. از این رو ۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه استخراج انتخاب شد.

اثر حافظه‌ی جاذب مغناطیسی

اثر حافظه جاذب مغناطیسی بعد از مرحله واجذب به منظور شناسایی وانادیوم باقی مانده بر روی نانولوله بررسی شد. ساختار



شکل ۶- اثر مقدار جاذب مغناطیسی بر جذب، شرایط آزمایش: غلظت وانادیوم ۷۵۰ نانوگرم در لیتر، $pH = 6$ ، غلظت BPHA برابر با ۱۰ × ۱۰^{-۵} مولار، زمان استخراج ۵ دقیقه، شوینده ۱۵۰ میکرولیتر نیتریک اسید ۲ مولار در اتانول (۵۰ درصد حجمی - حجمی)

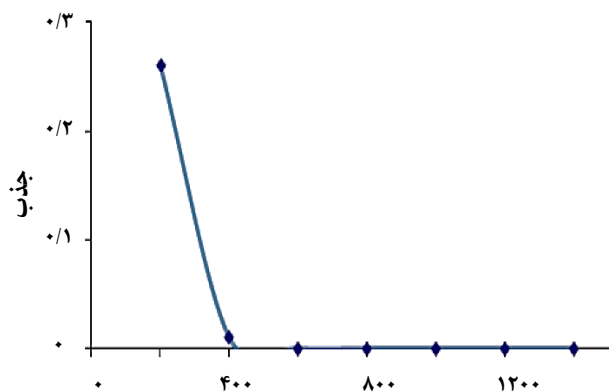


شکل ۷- اثر pH ، شرایط آزمایش: غلظت وانادیوم ۷۵۰ نانوگرم در لیتر، غلظت BPHA برابر با ۱۰ × ۱۰^{-۵} مولار، زمان استخراج ۵ دقیقه، مقدار جاذب ۱۰ میلی‌گرم، شوینده ۱۵۰ میکرولیتر نیتریک اسید ۲ مولار در اتانول (۵۰ درصد حجمی - حجمی)

با افزایش pH از ۳ تا ۹/۵ جذب آنالیت افزایش و پس از آن کاهش می‌یابد. باید در نظر داشت که بار سطحی نانولوله‌های کربنی به‌طور کامل وابسته به pH است. بر روی سطح نانولوله‌های کربنی گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار وجود دارد که با افزایش pH سطح نانولوله‌ها بار منفی پیدا نموده و در pH های پایین‌تر بار مثبت به دست می‌آورد (سیمپسون^۱ [۳۵]). از این رو به منظور ایجاد توازن میان تشکیل کمپلکس و بار سطحی نانولوله برای جذب سطحی بهتر pH ۹/۵ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

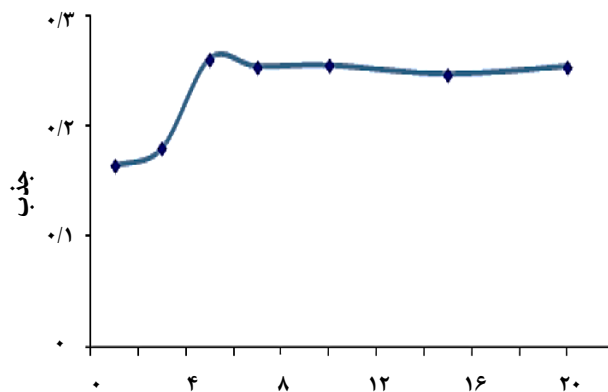
(۱) Simpson N.J.K.

(۲) Telepchak M.J.



حجم شوینده (میکرولیتر)

شکل ۱۰- بررسی اثر حافظه نانو جاذب، شرایط آزمایش: غلظت وانادیوم ۷۵۰ نانوگرم در لیتر، غلظت PBHA 10^{-9} مولار، $pH = 9/5$ ، مقدار جاذب ۱۰ میلی گرم، زمان استخراج ۵ دقیقه، شوینده ۱۵۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۲ مولار در اتانول (۵۰ درصد حجمی - حجمی)



زمان استخراج (دقیقه)

شکل ۹- اثر زمان استخراج، شرایط آزمایش، غلظت وانادیوم ۷۵۰ نانوگرم در لیتر، غلظت PBHA 10^{-9} مولار، $pH = 9/5$ ، مقدار جاذب ۱۰ میلی گرم، شوینده ۱۵۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۲ مولار در اتانول (۵۰ درصد حجمی - حجمی)

جدول ۳- اثر یون های مزاحم در اندازه گیری وانادیوم

نسبت غلظت یون تداخل کننده به غلظت وانادیم	یون های تداخل کننده
۱۲۰۰	$Na^+, F^-, NO_3^-, Cl^-, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Li^+, K^+$
۶۰۰	$Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$
۱۵۰	Fe^{3+}, Co^{2+}

جدول ۲- پارامترهای مورد مطالعه و مقدارهای بهینه

مقدار بهینه	محدوده	پارامتر مورد مطالعه
۱۰	۲۰-۳	مقدار جاذب (میلی گرم)
۹/۵	۱۲-۳	pH
9×10^{-5}	$1 \times 10^{-5} - 12 \times 10^{-5}$	غلظت BPHA (مولار)
۵	۲۰-۱	زمان استخراج (دقیقه)

جدول ۴- ارقام شایستگی روش ارائه شده در اندازه گیری وانادیوم

گستره	پارامتر
۲۰۰-۲۵	محدوده خطی (نانوگرم در لیتر)
۰/۹۹۷	ضریب همبستگی (r^2)
۸	حد آشکارسازی (نانوگرم در لیتر)
۳/۹	درصد انحراف استاندارد نسبی (تعداد تکرار = ۶)
۲۰۰	فاکتور تغلیظ

ارقام شایستگی روش

غلظت های گوناگونی از وانادیوم توسط روش پیشنهادی مورد بررسی قرار گرفت و منحنی کالیبراسیون به دست آمده نتایج حاصله رنج خطی در محدوده ۲۰۰-۲۵ نانوگرم در لیتر را نشان می دهد. حد آشکارسازی (LOD) روش با استفاده از معادله $3S_{bl}/m$ محاسبه شد که در آن S_{bl} انحراف استاندارد نمونه شاهد و m شیب معادله منحنی پرازش است. بدین ترتیب حد آشکارسازی روش برابر با ۸ نانوگرم در لیتر به دست آمد. درصد انحراف استاندارد نسبی^۱ با آنالیز چهار محلول استاندارد

انتخاب پذیری روش

به منظور مطالعه میزان انتخاب پذیری روش پیشنهادی اثر یون های مزاحم احتمالی در اندازه گیری کمی وانادیوم با غلظت ۱۰۰ نانوگرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه های به دست آمده در جدول شماره ۳ خلاصه شده است. گونه های مزاحم گونه ای به حساب می آید می شود که تغییر برابری با ۵ درصد در سگینال ایجاد کند. همان گونه که مشخص است بیش تر یون هایی که به طور معمول در نمونه آبها وجود دارد تأثیر محسوسی بر اندازه گیری غلظت وانادیم ندارد.

(۱) Relative Standard Deviation (RSD) percent

جدول ۵- اندازه‌گیری وانادیوم در نمونه آب‌های حقیقی و نمونه مرجع استاندارد

نمونه	مقدار مرجع (میکروگرم در لیتر)	مقدار هفزوده شده (میکروگرم در لیتر)	مقدار محاسبه شده (میکروگرم در لیتر)	درصد بازیافت
SRM-1643E	$37/85 \pm 0/60$	اضافه نشد	$36/31 \pm 1/41$	---
آب شهر تهران		اضافه نشد	$0/47 \pm 0/02$	---
		۰/۵	$0/91 \pm 0/04$	۹۳/۸
		۱/۰	$1/39 \pm 0/06$	۹۴/۵
آب رودخانه جاجرود		اضافه نشد	$0/32 \pm 0/02$	---
		۰/۵	$0/78 \pm 0/03$	۹۵/۱
		۱/۰	$1/16 \pm 0/06$	۸۷/۹
آب دریاچه چیتگر		اضافه نشد	$0/91 \pm 0/05$	---
		۰/۵	$1/35 \pm 0/07$	۹۵/۷
		۱/۰	$\pm 70/1 - 0/08$	۸۹/۰

جدول ۶- مقایسه روش ارائه شده با سایر روش‌های اندازه‌گیری وانادیوم.

روش اندازه‌گیری	گستره خطی (میکروگرم بر لیتر)	حد آشکارسازی (میکروگرم بر لیتر)	درصد انحراف استاندارد نسبی	مرجع
استخراج نقطه ابری - طیف سنجی جذب اتمی	۱۰-۱۲۰	۰/۶	۳/۶	[۱۰]
استخراج فاز جامد - طیف سنجی مرئی - فرابنفش	۱۰-۴۵۰	۳/۲	۱/۳۴	[۱۱]
میکرواستخراج مایع - مایع پخشی - طیف سنجی جذب اتمی کوره الکتروترمال	۰/۱-۰/۲	۰/۰۰۷	۴/۶	[۳۷]
آنالیز تریق جریان - طیف سنجی مرئی - فرابنفش	۰/۱۰۲۰-۵۱	۰/۱۵	۱/۲۳	[۲۸]
استخراج فاز جامد بر پایه نانولوله مغناطیسی - طیف سنجی جذب اتمی کوره الکتروترمال	۲۵-۲۰۰	۰/۰۰۸	۳/۹	روش حاضر

مقایسه روش ارائه شده با سایر روش‌ها

ارقام شایستگی روش طراحی شده با سایر روش‌های اندازه‌گیری وانادیوم مقایسه شد. نتیجه‌های این مقایسه در جدول ۶ آورده شده است. همان‌طور که مشخص است در روش پیشنهادی گستره‌ی خطی گسترده به‌دست آمده است و حد آشکارسازی و تکرار پذیری مقدارهای قابل پذیرشی می‌باشند. افزون بر ارقام شایستگی مناسب، این روش برتری‌های دیگری از قبیل سرعت استخراج بالا، تطابق با قوانین زیست محیطی، سادگی و کارایی مناسب را مهیا می‌کند. این ویژگی‌ها نوید بخش این موضوع است که دستاورد اخیر روشی ایده آل، حساس و تکرار پذیر برای اندازه‌گیری غلظت‌های کم وانادیوم در نمونه آب‌های حقیقی می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانولوله کربنی چند دیواره با ویژگی مغناطیسی بالا سنتز و به عنوان یک جاذب نوین برای استخراج، پیش‌تغلیظ

وانادیوم با غلظت ۷۵۰ نانوگرم در لیتر و ۶ مرتبه تکرار ۳/۹ درصد به‌دست آمده. ارقام شایستگی در جدول ۴ خلاصه شده است.

اندازه‌گیری وانادیوم در نمونه‌های حقیقی

کاربرد تجزیه‌ای روش ارائه شده با استفاده از آنالیز وانادیم در نمونه آب‌های زیست‌محیطی ذکر شده در بخش ۲-۳ مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی درستی روش پیشنهادی آزمایش‌های بازیافت انجام شد. از این رو، مقدارهای متفاوتی از وانادیوم به نمونه آب‌های حقیقی افزوده شد و درصد بازیافت محاسبه شد. همچنین به منظور بررسی بیش‌تر درستی روش یک نمونه مرجع استاندارد وانادیم (SRM-1643E^۱) مورد سنجش قرار گرفت. نتیجه‌های به‌دست آمده در جدول ۵ خلاصه شده است. درصد بازیافت در آنالیز نمونه‌های حقیقی در بازه‌ی ۹۵/۷ - ۸۷/۹ درصد قرار گرفت. نتیجه‌های به‌دست آمده درستی و دقت قابل پذیرش روش پیشنهادی را در اندازه‌گیری وانادیم در نمونه آب‌های حقیقی نشان می‌دهد.

(1) Standard Reference Material

دوباره از نانو جاذب در استخراج‌های بعدی. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که روش اخیر یک روش قابل اطمینان، حساس و تکرارپذیر بوده که می‌تواند برای اندازه‌گیری فلزهای سنگین در نمونه‌های گوناگون به کار گرفته شود.

و اندازه‌گیری وانادیوم در نمونه آب‌های زیست محیطی توسط اسپکترومتری جذب اتمی - الکتروترمال به کار گرفته شد. جداسازی مغناطیسی فاز جاذب به طور چشمگیری سرعت فرآیند استخراج را بدون استفاده از ستون متداول استخراج فاز جامد، عمل صاف کردن و سانتیفوژ افزایش داد. برتری‌های اصلی روش پیشنهادی عبارتند از: استفاده نکردن از حلال‌های سمی، سادگی، هزینه پایین، فاکتور پیش تغلیظ بالا و پایداری مناسب، همچنین امکان استفاده

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۴/۲۵

مراجع

- [1] Pyrzyńska K., Recent Developments in Spectrophotometric Methods for Determination of Vanadium, *Microchim. Acta*, **149**: 159-164 (2005).
- [2] Souza V.S., Teixeira L.S.G., Bezerra M.A., Application of Multivariate Designs in the Development of a Method for Vanadium Determination in Natural Waters by HR-CS GF AAS After Cloud-Point Extraction, *Microchem. J.*, **129**: 318-324 (2016).
- [3] Gürkan R., Korkmaz S., Altunay N., Preconcentration and Determination of Vanadium and Molybdenum in Milk, Vegetables and Foodstuffs by Ultrasonic-Thermostatic-Assisted Cloud Point Extraction Coupled to Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, **155**: 38-46 (2016).
- [4] Zhu X., Zhu Z., Wu S., Determination of Trace Vanadium in Soil by Cloud Point Extraction and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy, *Microchim. Acta*, **161**: 143-148 (2008).
- [5] استاندارد ملی شماره ۱۰۵۳ - ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آب آشامیدنی.
- [6] Pillai S.G., Dwivedi A.H., Patni N., Liquid-Liquid Extraction and Spectrophotometric Determination of Vanadium(V) with p-Carboxy-N-Phenyl-Calix[4]resorcinarene-hydroxamic Acid, *Procedia Eng.*, **51**: 347-354 (2013).
- [7] Frankenberger A., Brooks R.R., Hoashi M., Determination of Vanadium in Steels and Geological Materials by Liquid-Liquid Extraction and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **246**: 359-363 (1991).
- [8] Kim M.L., Tudino M.B., Non-Chromatographic Determination of Ultratraces of V(V) and V(IV) Based on a Double Column Solid Phase Extraction Flow Injection System Coupled to Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta* **79**: 940-946 (2009).
- [9] Naemullah T., Kazi G., Tuzen M., Magnetic Stirrer Induced Dispersive Ionic-Liquid Microextraction for the Determination of Vanadium in Water and Food Samples Prior to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Food Chem.*, **172**: 161-165 (2015).
- [10] Filik H., Yanaz Z., Apak R., Selective Determination of Total Vanadium in Water Samples by Cloud Point Extraction of Its Ternary Complex, *Anal. Chim. Acta*, **620**: 27-33 (2008).
- [11] Amin A.S., Saber A.L., Mohammed T.Y., Study on Solid Phase Extraction and Spectrophotometric Determination of Vanadium with 2,3-dichloro-6-(2,7-dihydroxy-1-naphthylazo) Quinoxaline, *Spectrochim. Acta Part A*, **73**: 195-200 (2009).

- [۱۲] اسدالهی بابلی، محمد؛ آقاخانی، علی؛ کاربرد میکرواستخراج فاز جامد و کمومتریکس در آنالیز ترکیب‌های فرار موجود در عصاره دارچین، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۶: ۱۰۵ تا ۱۱۳ (۱۳۹۶).
- [۱۳] انصاری، سعیده؛ قربانی، اعظم؛ کاربرد روش استخراج فاز جامد انتخابی با استفاده از پلیمرهای قالب مولکولی و کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا برای اندازه‌گیری مقادیرهای جزئی سلوکوسیپ در نمونه‌های ادرار، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۶: ۸۷ تا ۱۰۴ (۱۳۹۶).
- [۱۴] اسلامی، بهنام؛ احسانی نمین، پروین؛ قاسمی، اسماعیل؛ اسلامی، بهنام؛ عزیزی، حامد؛ کرابی، محمد؛ بررسی جذب یون کادمیم از محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت بر پایه کیتوسان / نانو صفحه‌های گرافن اصلاح شده با تری اتیل آمین، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۶: ۱۱۵ تا ۱۲۵ (۱۳۹۶).
- [15] Bavi Tabrizi A., Panahi M., Solid Phase Extraction Using Modified Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Extraction and Spectrofluorimetric Determination of Carvedilol in Human Plasma Samples, *Iran. J. Chem. Chem. Eng (IJCCCE)*, **36**:115-125 (2017).
- [16] Chen F., Yang Z., Tang Y., Wang, X., Selective Extraction and Determination of Di(2-ethylhexyl) Phthalate in Aqueous Solution by HPLC Coupled with Molecularly Imprinted Solid-phase Extraction, *Iran. J. Chem. Chem. Eng (IJCCCE)*, **36**: 127-136 (2017)
- [17] López-García I., Vinas P., Romero-Romero R., Hernández-Córdoba M., Ion-Exchange Preconcentration and Determination of Vanadium in Milk Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, **78**: 1458-1463 (2009).
- [18] Pyrzynska K., Wierzbicki T., Pre-Concentration and Separation of Vanadium on Amberlite IRA-904 Resin Functionalized with Porphyrin Ligands, *Anal. Chim. Acta*, **540**: 91-94 (2005).
- [19] He M., Huang L., Zhao B., Chen B., Hu B., Advanced Functional Materials in Solid Phase Extraction for ICP-MS Determination of Trace Elements and Their Species - A Review, *Anal. Chim. Acta*, **973**:1-24 (2017).
- [20] Andrade-Eiroa A., Canle M., Leroy-Cancellieri V., Cerdà, V., Solid-Phase Extraction of Organic Compounds: A Critical Review (Part I), *TrAC Trends Anal. Chem.*, **80**: 641-654 (2016).
- [21] Ravelo-Pérez L.M., Herrera-Herrera A.V., Hernández-Borges J., Rodríguez-Delgado M.Á., Carbon Nanotubes: Solid-Phase Extraction, *J. Chromatogr. A*, **1217**: 2618-2641 (2010).
- [22] Herrero Latorre C., Álvarez Méndez J., Barciela García J., García Martín S., Peña Crecente R.M., Carbon Nanotubes as Solid-Phase Extraction Sorbents Prior to Atomic Spectrometric Determination of Metal Species: A Review, *Anal. Chim. Acta*, **749**: 16-35 (2012).
- [23] Augusto F., Hantao L.W., Mogollón N.G.S., Braga S.C.G.N., New Materials and Trends in Sorbents for Solid-Phase Extraction, *TrAC Trends Anal. Chem.*, **43**: 14-23 (2013).
- [24] Gilart N., Borrull F., Fontanals N., Maria Marcé R., Selective Materials for Solid-Phase Extraction in Environmental Analysis, *TrAC Trends Anal. Chem.*, **1**: e8-e18 (2014).
- [25] Płotka-Wasyłka J., Szczepańska N., de la Guardia M., Namieśnik J., Modern Trends in Solid Phase Extraction: New Sorbent Media, *TrAC Trends Anal. Chem.*, **77**: 23-43 (2016).

- [26] Valentini F., Palleschi G., Nanomaterials and Analytical Chemistry, *Anal. Lett.*, **41**: 479-520 (2008).
- [27] Ligler F.S., White H.S., Nanomaterials in Analytical Chemistry, *Anal. Chim.*, **85**: 11161-11162 (2013).
- [28] Scida K., Stege P.W., Haby G., Messina G.A., García C.D., Recent Applications of Carbon-Based Nanomaterials in Analytical Chemistry: Critical Review, *Anal. Chim. Acta*, **691**: 6-17 (2011).
- [29] Kumar Thakur V., Kumari Thakur M., "Chemical Functionalization of Carbon Nanomaterials: Chemistry and Applications", CRC Press (2017).
- [30] Speltini A., Sturini M., Maraschi F., Profumo A., Recent Trends in the Application of the Newest Carbonaceous Materials for Magnetic Solid-Phase Extraction of Environmental Pollutants, *Trends Env. Anal. Chem.*, **10**: 11-23 (2016).
- [31] Herrero-Latorre C., Barciela-García J., García-Martín S., Peña-Crecente R.M., Otárola-Jiménez J., Magnetic Solid-Phase Extraction Using Carbon Nanotubes as Sorbents: A Review, *Anal. Chim. Acta*, **892**: 10-26 (2015).
- [32] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20 edi, American Public Health Association, (2017).
- [33] Qu S., Wang J., Kong J., Yang P., Chen G., Magnetic Loading of Carbon Nanotube/Nano-Fe₃O₄ Composite for Electrochemical Sensing, *Talanta*, **71**: 1096-1102 (2007).
- [34] Thurman E.M., Mills M.S., "Solid-Phase Extraction: Principles and Practice", John Wiley and Sons, Inc. (1998).
- [35] Simpson N.J.K., "Solid-Phase Extraction: Principles, Techniques, and Applications", CRC Press (2000).
- [36] Telepchak M.J., "Forensic and Clinical Applications of Solid Phase Extraction", Springer Publication (2004).
- [37] Asadollahi T., Dadfarnia S., Shabani A.M.H., Separation/Preconcentration and Determination of Vanadium with Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on Solidification of Floating Organic Drop (DLLME-SFO) and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, **82**:208-212 (2010).
- [38] Berton P., Martinisa M.E., Martinezc L.D., Wuillouda R.G., Room Temperature Ionic Liquid-Based Microextraction for Vanadium Species Separation and Determination in Water Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **640**:40-46 (2009).