



بررسی مقایسه‌ای کارایی نانو لوله‌های کربنی تک و چند جداره برای جذب و واجذب بخارات جیوه هوا

فریده گلابایی^۱، علی ابراهیمی^۲، حمید شیر خانلو^۳، محمد رضا بانثی^۴، علی فقیهی زرنندی^۵، محمد جواد کیان^۶

تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۱/۲۱

تاریخ ویرایش: ۹۱/۱۱/۲۸

تاریخ دریافت: ۹۱/۰۸/۰۷

چکیده

زمینه و هدف: جذب بخارات سمی جیوه (Hg 0) در هوای محیط کار از طریق جاذب‌های مناسب در کنترل حدود تماس شغلی شاغلین بسیار مؤثر است. با توجه به تمایل ساختارهای کربنی برای جذب سطحی جیوه، احتمالاً می‌توان نانو لوله‌های کربنی را به عنوان نمونه‌بردار مناسب جیوه در نظر گرفت. هدف این مطالعه بررسی احتمال جذب بخارات جیوه توسط نانو لوله‌های کربنی و مقایسه کارایی جذب نانو لوله‌های کربنی چند-جداره و تک-جداره می‌باشد.

روش بررسی: در مطالعه تجربی، راندمان جذب و تأثیر متغیرهای مختلف بر جذب بخارات جیوه عنصری توسط نانو لوله‌های کربنی، واجذب مقادیر جرمی بخارات جیوه، ظرفیت جذب، زمان و دمای واجذب، تکرارپذیری و زمان ماندگاری جیوه بررسی شد. برای صحت نتایج از آزمون‌های آماری آنالیز واریانس یک‌طرفه، رگرسیون خطی تک و چندمتغیره و تی مستقل استفاده گردید.

یافته‌ها: ظرفیت و راندمان جذب توسط جاذب به جرم جاذب، نوع نانو لوله کربنی، جرم جیوه وابسته می‌باشد. محدوده خطی این روش برای نانو لوله‌های کربنی تک جداره (۰/۷ - ۰/۰۰۶ میکرو گرم) و برای چند جداره (۳ - ۰/۰۰۶ میکرو گرم)، حد تشخیص برای هر دو نانو لوله کربنی برابر با ۰/۰۰۶ میکرو گرم می‌باشد. دمای و زمان بهینه برای واجذب مقادیر جرمی جیوه به ترتیب برابر با ۲۵۰ درجه سانتی گراد و ۱۰ دقیقه و زمان ماندگاری جیوه بر روی نانو لوله‌های کربنی تا سه هفته بعد از نمونه‌برداری (بیش از ۹۰ درصد) بود.

نتیجه‌گیری: نانو لوله‌های کربنی پتانسیل جذب بخارات جیوه را دارند و می‌توان از آنها برای نمونه‌برداری نیز استفاده نمود.

کلیدواژه‌ها: بخارات جیوه، نانو لوله‌های کربنی تک جداره، نانو لوله‌های کربنی چند جداره، جذب، واجذب.

مقدمه

ممکن است به ۱۵۰ هزار تن برسد [۶]. از مهم‌ترین فرم‌های جیوه از دیدگاه سم‌شناسی فرم عنصری (Hg⁰) می‌باشد، که بخارات آن سبب موارد متعددی مسمومیت از طریق استنشاق شده است [۷]. اثرات عمده‌ی سمی مشاهده شده در اثر مواجهه با بخارات جیوه شامل اثر بر سیستم کلیوی و معده‌ای - روده‌ای (ترکیبات غیرآلی)، سیستم تنفسی (بخار جیوه) و سیستم اعصاب مرکزی (عنصری و آلی) است [۹، ۱۰]. روش‌های گوناگونی برای تشخیص و تعیین جیوه به صورت حساس و انتخاب‌پذیر استفاده شده است که این روش‌ها شامل گراویمتری،

جیوه در شرایط عادی مایع بوده و دارای بالاترین درجه فراریت نسبت به فلزات دیگر است [۱]. مهم‌ترین و فراوان‌ترین کانی جیوه، سینابر است. پدیده‌های طبیعی نظیر فرسایش ذخایر معدنی، آتشفشان‌ها و فعالیت‌های بشری نظیر ذوب فلزات، تولید زغال سنگ، ساخت و تولید مواد شیمیایی و سوختن زباله‌ها سبب رها سازی جیوه به محیط می‌گردد [۲-۵]. سالانه حدود ۲۷۰۰ تا ۳۰۰۰ تن جیوه توسط گازهای آتشفشانی یا از سطح آب و خاک وارد اتمسفر می‌شود و مقدار جیوه در اتمسفر

۱- استاد گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران.

۲- کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی قم، ایران.

۳- استاد یار مرکز تحقیقات سلامت کار و محیط پژوهشکده سلامت صنعت نفت تهران، ایران.

۴- استادیار گروه آمار و اپیدمیولوژی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، ایران.

۵- (نویسنده مسئول) استادیار گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، ایران. alifaghhi60@yahoo.com

۶- استادیار مرکز تحقیقات سلامت کار و محیط پژوهشکده سلامت صنعت نفت، رئیس پژوهشکده سلامت صنعت نفت ایران.

بوده و می‌توانند فلزی، یا نیمه‌رسانا 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 [۱۵ و ۱۶ و ۱۸]. همچنین این ترکیبات در سایر مطالعات برای جذب گازهای متان، کریپتون، گزنون، هیدروژن و کاتیون‌های فلزی از جمله یون‌های کادمیوم، مس، جیوه، نیکل، روی، سرب، عناصر جزئی کمیاب خاکی و رادیو نوکلئیدها و ترکیبات آلی فرار نظیر دی اکسین‌ها، ترکیبات آروماتیک و غیر آروماتیک در محیط‌های آبی، به کار گرفته شده‌اند [۲۶-۱۹]. با توجه به اینکه نانو لوله‌های کربنی دارای قابلیت احیاء مجدد هستند و می‌توان به روش حرارتی آنها را مورد واجذب قرار داد [۲۸-۲۷]، لذا در صورت استفاده از این ترکیبات علاوه بر اینکه می‌توان روش ساده‌ای برای واجذب جیوه ارائه نمود، همچنین مواجهه افراد با اسید و سایر حلال‌ها در هنگام آماده‌سازی جیوه به روش شیمیایی برای آنالیز را حذف می‌نماید. در صورت قابلیت استفاده مجدد نانو لوله‌های کربنی نیز می‌توان به لحاظ اقتصادی صرفه‌جویی نمود. هدف از این مطالعه بررسی مقایسه نانو لوله‌های کربنی تک جداره و چند جداره در جذب واجذب بخارات جیوه در هوا است.

روش بررسی

مطالعه حاضر از نوع پژوهش تجربی می‌باشد، که در آزمایشگاه مرکز سلامت کار پژوهشکده سلامت صنعت نفت تهران و طی مراحل شامل ایجاد تراکم‌های مختلف از بخارات جیوه، نمونه‌برداری و تعیین میزان جذب مقادیر جرمی بخارات جیوه در تراکم‌های مختلف توسط نانو لوله‌های کربنی، تعیین اثر عوامل موثر بر جذب، تعیین زمان و دمای بهینه واجذب، بررسی صحت

میکرومتری، رادیومتری، رنگ سنجی، اسپکترومتری جذب اتمی^۱، فلورسانس اتمی^۲ و نشر اتمی، آنالیز فعال‌سازی نوترونی، فلورسانس اشعه ایکس، اسپکترومتری جرمی، الکترومتری، کروماتوگرافی و ... است [۱۰ و ۱۰]. همچنین روش‌های ارائه شده در زمینه نمونه‌برداری و آنالیز جیوه عنصری در هوا توسط انستیتو ملی ایمنی و بهداشت شغلی (NIOSH^۳) و اداره ایمنی و بهداشت شغلی (OSHA^۴) آمریکا به ترتیب شامل روش ۶۰۰۹ و ۱۴۰ می‌باشد، از عمده‌ترین معایب این روش‌ها می‌توان به ایجاد تداخل با سایر ترکیبات آلی و غیره آلی جیوه در هنگام نمونه‌برداری، ترد و شکننده بودن و احتمال جابه‌جا شدن ذرات جاذب جامد در لوله‌های نمونه‌برداری، وجود ناخالصی و آلودگی معرف‌های مورد استفاده برای آماده‌سازی نمونه‌ها، استفاده از نیتریک اسید و کلریدریک اسید و همچنین وقت‌گیر بودن، احتمال از دست رفتن نمونه‌ها در هنگام آماده‌سازی، مهارت کافی اپراتور و هزینه‌ی بالای جاذب‌ها اشاره نمود [۱۱ و ۱۲]. یکی از اکتشافات بزرگ مربوط به نانو تکنولوژی کشف نانو لوله‌های کربنی است. نانو لوله‌های کربنی به دو دسته کلی طبقه‌بندی می‌شوند که نانو لوله‌های کربنی چند جداره^۵ (MWCNT) در سال ۱۹۹۱ و نانو لوله‌های کربنی تک جداره^۶ (SWCNT) در سال ۱۹۹۳ توسط ایچیما و همکارانش کشف شدند [۱۳-۱۷]. نانو لوله‌های کربنی می‌توانند همانند یک صفحه گرافیتی رل شده، تصور شوند که این صفحات از اتم‌های کربن به صورت شش وجهی آرایش یافته تشکیل شده و نوعاً قطر این ترکیبات در رنج نانومتر

¹. Atomic absorption spectrometry

². Atomic fluorescence

³. National Institute for Occupational Safety and Health

⁴. Occupational Safety and Health Administration

⁵. Multi walled carbon nanotube

⁶. Single walled carbon nanotube

⁷. Aspect

جدول ۱- شرایط طیف‌سنجی جذب اتمی با تکنیک بخار سرد برای اندازه‌گیری جیوه

پارامتر	مقدار
جریان لامپ	۴ میلی آمپر
طول موج	۲۵۳/۷ نانومتر
باند عبوری	۰/۵ نانومتر
شرایط شعله	بدون شعله
نوع لامپ	جیوه هالو کاتد توخالی
فشار گاز آرگون	۴۰۰ کیلو پاسکال
دبی جریان گاز آرگون قسمت مخلوط کننده	۱۲۰ میلی لیتر بر دقیقه
دبی جریان گاز آرگون قسمت جدا کننده	۳۰ میلی لیتر بر دقیقه

نایوش ۶۰۰۹ در غلظت های ۱/۵، ۳ و ۶ میکرو گرم بر لیتر از محلول استاندارد ۱۰ میکرو گرم بر لیتر تهیه و برای ایجاد فاز ساکن جذب از لوله‌های شیشه ای به طول ۱۰ سانتی متر و به ترتیب دارای قطر داخلی و خارجی ۴ و ۶ میلی متر استفاده شد، به نحوی که با توجه به مقادیر مورد بررسی (۴۰ و ۸۰ میلی گرم)، نانو لوله‌های کربنی چند جداره و تک جداره وزن گردیده و در هر لوله به طور جداگانه قرار و سپس خاک نسوز (که حرارت دیده و عاری از هر نوع فلز سنگین که فاقد خاصیت جذب کنندگی برای بخارات جیوه بود)، و مقداری پنبه به جهت جلوگیری از حرکت محتویات لوله در دو طرف آن قرار داده شد. تمام نانو لوله‌های کربنی مورد استفاده از واحد نانو پژوهشگاه صنعت نفت تهران تهیه گردید که نانو لوله‌های کربنی چند جداره و تک جداره به ترتیب دارای قطری در رنج (۴۴/۶۶ - ۳۱/۵۱ نانومتر) و (۵۷/۴۲ - ۵۳/۸۱ نانومتر) بودند. همچنین تمامی محلول‌های مورد استفاده از نمایندگی شرکت مرک در ایران فراهم گردید.

ب: ایجاد تراکم های مختلف از بخارات جیوه

برای تولید مقادیر جرمی مختلف (۰/۰۰۶ - ۳ میکروگرم) از بخارات جیوه عنصری در تراکم‌های ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ میکرو گرم بر لیتر در هوا به ترتیب از محلول‌های آبی استاندارد جیوه با غلظت‌های ۱، ۳/۵ و ۶ میکرو گرم در لیتر و جریان گاز آرگون با دبی ۱۲۰ میلی لیتر بر دقیقه استفاده گردید، به این صورت که

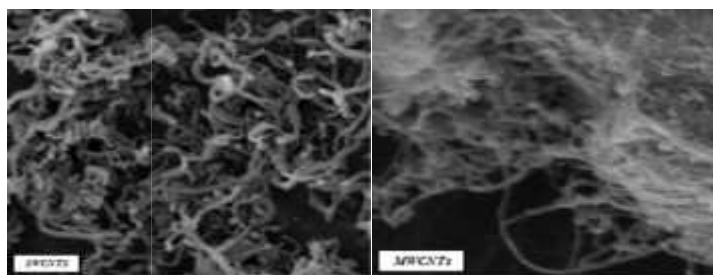
واجذب و زمان ماند جیوه بر روی نانو لوله‌های کربنی انجام شده است. در این مطالعه از دستگاه جذب اتمی (GBC) مدل (AAS - 932, Puls) با تکنیک بخار سرد (HG3000) ساخت کشور استرالیا برای تولید و آنالیز نمونه ها، از فلومتر حباب صابون برای تنظیم دبی هوای عبوری از روی نانو لوله‌ها و همچنین از یک المنت ۵۰۰ واتی برای واجذب نمونه‌ها استفاده شده است. پارامترهای دستگاهی برای اسپکترومتری جذب اتمی بخار سرد در تمام مراحل آزمایش در جدول ۱ به طور خلاصه نمایش داده شده است. حجم نمونه نیز با توجه به بررسی متغیرهای نوع جاذب (دو نوع: کربن نانوتیوب‌های تک جداره، چند جداره)، تراکم آلودگی (سه سطح: ۰/۳ $\mu\text{g/L}$ ، ۰/۲ $\mu\text{g/L}$ ، ۰/۱ $\mu\text{g/L}$) با توجه به حدود مجاز مواجهه شغلی در محیط کار و مطابق با استاندارد)، جرم جیوه (پنج سطح: ۰/۱ - ۰/۰۰۶ میکرو گرم)، مقدار جاذب مد نظر (دو سطح: ۴۰ و ۸۰ میلی گرم) برابر با ۱۸۰ نمونه تعیین و برای آنالیز داده‌ها از آزمون‌های آماری، آنالیز واریانس یک طرفه^۸، رگرسیون خطی تک و چند متغیره و تی مستقل^۹ و با استفاده از نرم افزارهای آماری (Exell) و (Spss ۱۶) استفاده گردید.

الف: آماده سازی مواد و تجهیزات

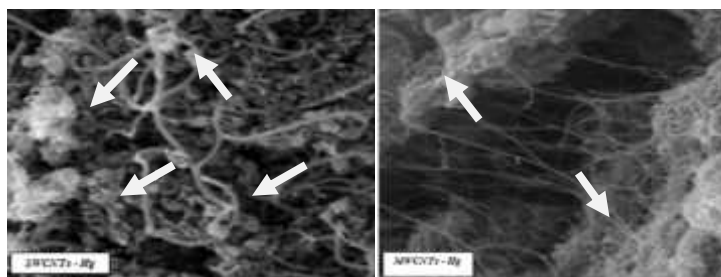
ابتدا محلول‌های استاندارد کاربردی مطابق روش

^۸. One way - Anova

^۹. T - test



شکل ۱- تصاویر الکترونی روبشی نانو لوله های کربنی چند جداره و تک جداره قبل از جذب بخارات جیوه



شکل ۲- تصاویر الکترونی روبشی نانو لوله های کربنی چند جداره و تک جداره بعد از جذب بخارات جیوه

دستگاه برای تولید بخار بیش از ۹۰ درصد می‌باشد لذا با تعیین نسبت جرم بخار جیوه تولید شده به حجم هوای مکش شده (برای عبور بخار جیوه از روی فاز ساکن) می‌توان تراکم بخار جیوه را تعیین نمود.

یافته‌ها

الف: نتایج تصویر برداری الکترونی روبشی از نانو لوله های کربنی

شکل ۱ و ۲ به ترتیب نشان دهنده‌ی تصاویر الکترونی روبشی تهیه شده از نانولوله‌های کربنی چندجداره و تک‌جداره قبل و بعد از جذب بخارات می‌باشد.

ب: تعیین مقدار بهینه نانولوله‌های کربنی

در این مرحله ابتدا مقدار ۴۰ میلی گرم از نانو لوله‌های کربنی و سپس ۸۰ میلی گرم از این ترکیبات را داخل لوله‌ها مطابق با آنچه که در بالا شرح داده شد قرار داده و میانگین درصد جذب آنها برای مقادیر جرمی (۱/۰ - ۰/۰۰۶ میکروگرم) جیوه در غلظت‌های (۱/۰، ۰/۲ و ۰/۳ میلی گرم بر متر مکعب) مورد بررسی و نتایج حاصل

برای ایجاد هر یک از جرم‌های مورد نظر حجم مشخصی از محلول‌های استاندارد آبی به همراه محلول کلرید قلع به عنوان احیاء کننده و آب دی یونیزه توسط پمپ پریستالیک دستگاه و لوله‌هایی از جنس تایگونی به داخل یک محیط مخلوط‌کننده^{۱۰} پمپ شده و محلول در آنجا کاملاً مخلوط و از سراسر یک محیط دارای لوله‌های مارپیچ (محلی که هیدرید جیوه تشکیل می‌گردد) گردش و سپس وارد یک جداکننده^{۱۱} مایع - گاز (جایی که بخار جیوه از حجم مایع با استفاده از یک گاز خنثی جدا می‌شود) 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 عبور داده می‌شود. خروجی این گاز سپس به داخل یک سلول جذب کوارتزی وارد و به طور مستقیم مقدار جیوه جذب نشده توسط نانو لوله‌های کربنی با استفاده از آشکار ساز اشعه ماوراء بنفش دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی تعیین مقدار گردید. حال با توجه به اینکه مطابق با دستورالعمل سازنده راندمان این

^{۱۰}. Mixing

^{۱۱}. Seperator

جدول ۲- میانگین درصد جذب جرم‌های مختلف جیوه در غلظت‌های (۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ میلی گرم بر متر مکعب) توسط جاذب‌ها

تعداد نمونه	p - value	انحراف معیار	میانگین جذب ()	جرم جیوه (µg)
۴۰ میلی گرم نانو لوله کربنی تک جداره				
۱۲	-/۰۰۰۶	۲/۵۹	۹۶	۰/۰۰۶
۱۲	-/۰۰۱۲	۴/۶۹	۹۵	۰/۰۱۲
۱۲	-/۰۰۲۵	۵/۸۷	۸۶/۱۶	۰/۰۲۵
۱۲	-/۰۰۵	۴/۹۳	۶۵/۷۵	۰/۵
۱۲	-/۰۰۱	۵/۰۱	۵۸/۰۸	۰/۱
۸۰ میلی گرم نانو لوله کربنی چند جداره				
۱۲	---	-/۰۰۰	۱۰۰	۰/۰۰۶
۱۲	---	-/۰۰۰	۱۰۰	۰/۰۱۲
۱۲	---	-/۰۰۰	۱۰۰	۰/۰۲۵
۱۲	---	-/۰۰۰	۱۰۰	۰/۵
۱۲	-/۰۰۱	-/۰۹۰	۹۹/۰۸	۰/۱
۱۲	-/۰۰۲	-/۰۷۷	۹۹/۳۳	۰/۲
۴۰ میلی گرم نانو لوله کربنی چند جداره				
۱۲	-/۰۰۰۶	-/۰۸۳	۹۰/۵۰	۰/۰۰۶
۱۲	-/۰۰۱۲	-/۰۵۵۶	۹۶/۵۸	۰/۰۱۲
۱۲	-/۰۰۲۵	۶/۶۸	۹۱/۵۰	۰/۰۲۵
۱۲	-/۰۰۵	۷/۳۷	۹۱/۰۸	۰/۵
۱۲	-/۰۰۱	-/۰۷۷۱	۷۴/۳۳	۰/۱
۸۰ میلی گرم نانو لوله کربنی چند جداره				
۱۲	---	-/۰۰۰	۱۰۰	۰/۰۰۶
۱۲	---	-/۰۰۰	۱۰۰	۰/۰۱۲
۱۲	---	-/۰۰۰	۱۰۰	۰/۰۲۵
۱۲	-/۰۰۵	-/۰۴۵۲	۹۹/۷۵	۰/۵
۱۲	-/۰۰۱	-/۰۶۵۱	۹۹/۶۶	۰/۱
۱۲	-/۰۰۲	-/۰۶۷۴	۹۹/۵۰	۰/۲

در جدول ۲ نشان داده شده است.

د: تعیین حداکثر میزان جذب

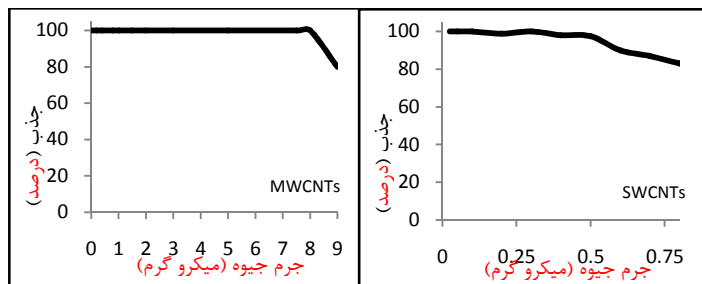
با توجه به توانایی جذب نانو لوله‌های کربنی برای مقادیر جرمی جیوه، برای تعیین حداکثر مقدار جرم قابل جذب توسط ۸۰ میلی گرم از هر یک از نانولوله‌ها در هر مرحله مقدار جرم جیوه برای جذب با توجه به ثابت بودن سایر متغیرها مورد بررسی افزایش و این مقادیر تا سر حد اشباع شدن نانولوله‌ها ادامه و نتایج میزان جذب برای هر جرم مطابق با نمودار ۱ ثبت گردید.

ح: تعیین دما و زمان بهینه برای واجذب از نانو لوله های کربنی

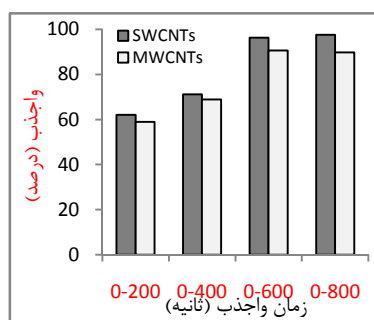
دما و زمان از عوامل مؤثر برای واجذب مقادیر جرمی

ج: بررسی اثر متغیرها

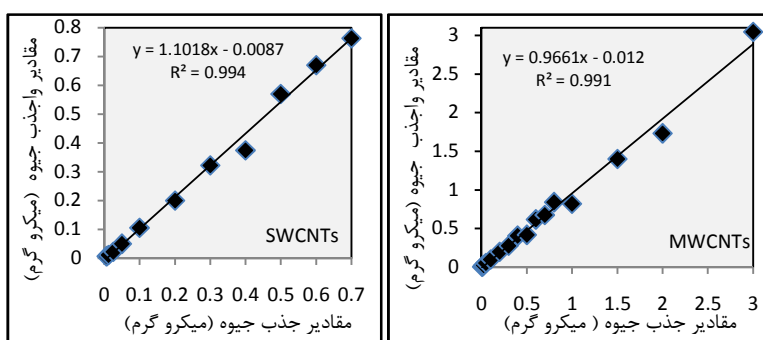
با توجه به تأثیرپذیری متغیر وابسته (میزان جذب) از سایر متغیرهای مستقل (مقدار جاذب، مقدار جرم و غلظت جیوه) توسط نانولوله‌های کربنی تک‌جداره و چند جداره، در این خصوص تأثیر هر یک از متغیرهای مذکور بر روی میزان جذب بررسی و نتایج حاصله با استفاده از آزمون آماری رگرسیون خطی چند متغیره مورد آنالیز و پردازش قرار گرفته و به‌طور خلاصه در جداول ۳ و ۴ ارائه گردیده است.



نمودار ۱- نمایش میانگین درصد راندمان جذب مقادیر جرمی جیوه توسط ۸۰ میلی گرم نانولوله‌های کربنی (n = ۱۰)



نمودار ۲- مقایسه میزان درصد راندمان واجذب جیوه از نانولوله‌های کربنی با دمای ثابت در زمان‌های مختلف (n = ۱۰)



نمودار ۳- نمایش رگرسیون خطی بین میانگین مقادیر جرمی جذب و واجذب توسط نانولوله‌های کربنی (n = ۶)

راندمان واجذب بیش از ۹۰ درصد مقادیر جرمی جیوه جذب شده توسط نانولوله‌های کربنی (حدود ۶۰۰ ثانیه (۱۰ دقیقه) تعیین گردید (نمودار ۲).

م: بررسی صحت نانولوله‌های کربنی در واجذب بخارات جیوه جذب شده

برای تعیین صحت نانولوله‌های کربنی برای واجذب مقادیر جرمی مختلف جیوه ابتدا مقادیری در محدوده‌های جرمی قابل جذب توسط هر یک از نانولوله‌های کربنی تک و چند جداره جذب و سپس این

جذب شده به صورت سطحی توسط نانولوله‌های کربنی می‌باشند، 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 نانولوله کربنی در محدوده‌ی دمایی ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد ثابت و خطی یافت شد، که در نتیجه دمای بهینه معادل با ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد. همچنین بعد از انجام واجذب‌های متعدد در دمای بهینه، بهترین زمان (برای

جدول ۳- بررسی متغیرهای مقدار جاذب، نوع جاذب، مقدار جرم و غلظت جیوه بر میزان جذب نانولوله کربنی تک جداره

متغیر	()	p	*R	R ^۲
ضریب () : ۸۷/۵۲				
جرم جیوه (μg)				
Reference (۰)	---			
	۱/۶۰	۰/۴۷۲		
	-۲/۸۰	۰/۲۱۱		
	-۱۳/۰۶	۰/۰۰۰		
	-۱۷/۳۰	۰/۰۰۰	۰/۸۲۹	۰/۶۷
مقدار جاذب (mg)				
Reference (۰)	---			
	۱۸/۳۸	۰/۰۰۰		
غلظت (Mg/m ³)				
Reference (۰)	---			
	-۱/۲۲	۰/۴۹۶		
	-۱/۲۴	۰/۴۹۱		

متغیر وابسته : میزان جذب. R : ضریب رگرسیون، R^۲ : ضریب تعیین.

جدول ۴- بررسی متغیرهای مقدار جاذب، نوع جاذب، مقدار جرم و غلظت جیوه بر میزان جذب نانولوله کربنی چند جداره

متغیر	()	p - value	*R	R ^۲
ضریب () : ۹۲/۵۲				
جرم جیوه (μg)				
Reference (۰)	---			
	۱/۱۹	۰/۳۸۸		
	-۱/۳	۰/۳۳۱		
	-۱/۶۸	۰/۰۸۷		
	-۱۰/۰۹	۰/۰۰۰	۰/۷۷۷	۰/۶۰
مقدار جاذب (mg)				
Reference (۰)	---			
	۹/۴۲	۰/۰۰۰		
غلظت (Mg/m ³)				
Reference (۰)	---			
	-۰/۱۵۹	۰/۸۸۶		
	-۰/۲۷۳	۰/۸۰۶		

متغیر وابسته : میزان جذب. R : ضریب رگرسیون، R^۲ : ضریب تعیین.

نشان داده شده است.

۵: بررسی قابلیت استفاده مجدد از نانولوله‌های کربنی

برای تعیین قابلیت استفاده مجدد از نانولوله‌های کربنی، مقدار جرمی ۰/۱ میکرو گرم جیوه در هوا توسط

مقادیر مورد واجذب قرار گرفته و با مقدار اولیه‌ی جذب مقایسه گردید که نتایج حاکی از صحت بالای این ترکیبات در واجذب می‌باشد (نمودار ۳). همچنین نتایج حاصل از آزمون آماری تی مستقل برای مقادیر واجذب شده در محدوده جرم‌های مختلف جیوه برای نانولوله‌های کربنی تک جداره و چندجداره در جدول ۵

جدول ۵- مقایسه صحت واجذب مقادیر جرم‌های مختلف توسط نانولوله‌های کربنی تک‌جداره و چندجداره

p	میانگین واجذب (%) (SD)	CNTs	جرم جیوه μg
۰/۵۱۹	۹۵/۳۳ (۸/۶۲)	MWCNTs	۰/۰۰۶
	۹۸/۰۰ (۱۱/۹)	SWCNTs	
۰/۰۹۴	۹۹/۰۰ (۶/۵۵)	MWCNTs	۰/۰۱۲
	۹۵/۳۳ (۱۰/۶۲)	SWCNTs	
۰/۰۷۹	۱۰۲/۸۸ (۸/۷۲)	MWCNTs	۰/۰۲۵
	۹۰/۲۵ (۱۱/۸۸)	SWCNTs	
۰/۱۲۰	۱۰۲/۲۵ (۶/۵۱)	MWCNTs	۰/۰۵
	۹۸/۴۳ (۹/۸)	SWCNTs	
۰/۴۱۱	۱۰۰/۲ (۶/۴۳)	MWCNTs	۰/۱
	۱۰۱/۸ (۵/۵۴)	SWCNTs	
۰/۰۹۷	۱۰۱/۳۳ (۲/۵۷)	MWCNTs	۰/۲
	۱۰۱/۲۵ (۷/۱۶)	SWCNTs	
۰/۸۹۵	۹۰/۳۳ (۷/۷۹)	MWCNTs	۰/۳
	۱۰۱/۶۰ (۵/۵۴)	SWCNTs	
۰/۹۲۲	۱۰۰/۲۵ (۹/۹۴)	MWCNTs	۰/۴
	۹۲/۰۰ (۱۰/۴۴)	SWCNTs	
۰/۰۸۶	۹۶/۵۰ (۸/۵۰)	MWCNTs	۰/۵
	۱۱۲/۹۲ (۶/۹۲)	SWCNTs	
۰/۴۲۸	۱۰۱/۷۵ (۱/۵۰)	MWCNTs	۰/۶
	۱۱۷/۶۷ (۲/۵۱)	SWCNTs	
۰/۱۲۱	۹۶/۵۰ (۶/۲۹)	MWCNTs	۰/۷
	۱۰۸/۰۰ (۹/۸۹)	SWCNTs	

میانگین درصد راندمان واجذب جیوه بر روی نانولوله‌های کربنی چندجداره و تک‌جداره بعد از سه هفته به ترتیب برابر با $(6/21 \pm 11.0\%)$ و $(4/31 \pm 10.5\%)$ به دست آمد.

بحث و نتیجه‌گیری

با توجه به اینکه جذب سایر فلزات سنگین در محیط‌های آبی و در مواردی نیز جذب گازها توسط نانو لوله‌های کربنی مورد مطالعات قرار گرفته است (۳۰-۲۰)، لذا این مطالعه با هدف مقایسه نانو لوله‌های کربنی تک‌جداره و چندجداره برای جذب و واجذب بخارات جیوه در هوا انجام گردید، نمونه‌بردار با ساختاری از جنس لوله‌های شیشه‌ای به طول ۱۰ سانتی‌متر و با قطرهای خارجی و داخلی به ترتیب ۶ و ۴ میلی‌متر و

این ترکیبات برای موارد متعدد مورد جذب و واجذب قرار گرفت که نتایج بعد از ۳۰ بار تکرار پی‌درپی همچنان راندمان جذب را برابر با ۱۰۰ درصد (بدون کاهش کارایی) نشان داد. که این امر نشان از قابلیت بالا استفاده مجدد و عمر طولانی جاذب را دارد.

و: بررسی زمان ماندگاری بخارات جیوه جذب شده بر روی نانولوله‌های کربنی

در این مورد ابتدا جرم مشخصی از جیوه (۰/۲ میکروگرم) توسط نانولوله‌های کربنی جذب و بلافاصله انتهای لوله‌ها بوسیله پارافین محکم مهر و موم و لوله‌ها در محیطی با دمای صفر درجه سانتی‌گراد قرار گرفت، و لوله‌ها سپس بعد از گذشت زمان‌های مختلف، در شرایط بهینه مورد واجذب قرار گرفته و نتایج ثبت گردید.

تأثیری در حدود ۶۰ درصد بر روی میزان جذب نانولوله‌های کربنی تک‌جداره و تأثیر حدود ۷۰ درصدی بر روی میزان جذب توسط نانولوله‌های کربنی چند جداره مورد بررسی تحت شرایط حاکم بر این مطالعه را نشان دادند (جدول ۳ و ۴). در خصوص دیگر عوامل دارای بالقوه تأثیر گذار بر میزان جذب، می‌توان به دبی نمونه‌برداری، نحوه ی چیدمان جاذب‌ها در لوله، طول، قطر، مساحت سطحی و سایر ویژگی‌های فیزیکی و ساختاری جاذب اشاره نمود. با توجه اینکه تعداد مطالعات انجام شده برای واجذب به روش حرارتی بیشتر از روش شیمیایی است [۲۸] و اینکه نانو لوله‌های کربنی در حالت خام دارای خاصیت آب‌گریز می‌باشد، لذا در این مطالعه برای واجذب و احیاء مجدد نانو-لوله‌های کربنی از روش واجذب حرارتی استفاده و دمای و زمان بهینه برای واجذب به ترتیب برابر با ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۶۰۰ تا ۸۰۰ ثانیه تعیین گردید (نمودار ۲)، که در شرایط مذکور حداکثر میانگین درصد راندمان واجذب برای نانولوله‌کربنی تک‌جداره در محدوده‌ی واجذب خطی ۰/۰۰۶ تا ۰/۷ میکروگرم جیوه برابر با $(۹۷/۶۷ \pm ۴/۱۴)$ و برای نانولوله‌کربنی چندجداره در محدوده‌ی خطی ۰/۰۰۶ تا ۳ میکروگرم جیوه برابر با $(۱۰/۱۴ \pm ۹۰/۶۱)$ به دست آمد (جدول ۵). همچنین برای واجذب مقادیر جرمی بالاتر از ۳ میکروگرم توسط نانو لوله‌های کربنی چندجداره به زمان بالاتر (۱۰ - ۲۰ دقیقه) نیاز است. در سایر مطالعات انجام شده بر روی کربن فعال و نانولوله‌های کربنی با توجه به مقادیر جرمی جیوه و شرایط حاکم بر آنها به ترتیب محدوده دمایی و زمانی ۲۵۰-۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۲۰-۱۵ دقیقه را برای واجذب و احیاء مجدد این ترکیبات گزارش کرده‌اند [۳۱ و ۲۸ و ۲۷]. نتایج حاصل از آزمون رگرسیون خطی تک متغیره نشان می‌دهد بین میانگین مقادیر جرمی جیوه جذب و واجذب شده از نانولوله‌های کربنی چند جداره $(R^2=۰/۹۹۰)$ و تک جداره $(R^2=۰/۹۹۴)$ ارتباط به صورت خطی (در محدوده‌های جرمی دارای توانایی جذب) است (نمودار ۳). نتایج حاصل آزمون آماری تی مستقل ارتباط معنی داری را برای

مقدار جاذب با توجه به نتایج بدست آمده از جذب برابر با ۸۰ میلی گرم تعیین گردید. در این مطالعه همچون مطالعه صفوی و همکارانش برای تولید بخار از تکنیک بخار سرد و انتقال بخارات جیوه از گاز خنثی استفاده شد [۲۷] (جدول ۱). کمترین مقدار جرمی بخار جیوه جذب شده مورد بررسی توسط هر دو نانو لوله کربنی برابر با ۰/۰۰۶ میکروگرم و حداکثر مقدار جرم جیوه جذب شده توسط ۸۰ میلی گرم از نانولوله‌های کربنی تک‌جداره با میانگین درصد جذب $(۹۷/۵ \pm ۲/۶۴)$ برابر با ۰/۵ میکروگرم و برای نانو لوله‌های کربنی چند جداره با میانگین درصد جذب (۱۰۰) برابر با ۸ میکروگرم جیوه به دست آمد (نمودار ۱). این امر نشان از ظرفیت جذب بیشتر نانو لوله‌های کربنی چند جداره مورد استفاده نسبت به تک‌جداره است. این اختلاف جرم جذب شده را می‌توان ناشی از تفاوت در قطر و سایر مشخصات نانولوله‌های کربنی مورد بررسی و شرایط موجود در هنگام آزمایشات (همچون دبی گاز عبوری) دانست، به‌طوری‌که در مطالعه^{۱۲} الشیخ نیز نانولوله‌های کربنی چند جداره عامل‌دار شده در قطرهای مختلف نتایج متفاوتی را برای استخراج فاز جامد جیوه دو ظرفیتی از نمونه‌های آبی نشان دادند [۲۹]. در خصوص تأثیر مقدار جرم جیوه (مقادیر بالاتر از ۰/۰۵ میکروگرم) و مقدار جاذب‌ها بر میزان جذب توسط هر یک از نانولوله‌های کربنی ارتباط به صورت معنی‌دار مشاهده گردید (جدول ۳ و ۲). که این امر نیز ناشی از کاهش توانایی نانولوله‌های کربنی با مقادیر کمتر (۴۰ میلی گرم) برای جذب مقادیر جرمی بالاتر (بیش از ۰/۰۵ میکروگرم) جیوه است. در بررسی اثر غلظت جیوه در هوا بر میزان جذب این تأثیر در مورد هر یک از نانولوله‌های کربنی نشان‌دهنده‌ی عدم ارتباط معنی‌دار ($p > ۰/۰۵$) بود (جدول ۳ و ۴). در حالت کلی با توجه به ضریب تعیین به دست آمده برای کربن نانو تیوب‌های تک‌جداره $(R^2=۰/۶۷)$ و چند جداره $(R^2=۰/۶۰)$ مشخص گردید، عواملی همچون جرم جیوه، مقدار جاذب، نوع جاذب

^{۱۲}. EL-Sheikh

exposure of employees of a chlor-alkali plant to low concentrations of mercury vapor. *Iran Occupational Health*. 2010; 26-33.

3. Yang H, Xu Z, Fan M, Bland AE, Judkins RR. Adsorbents for capturing mercury in coal-fired boiler flue gas. *Journal of hazardous materials*. 2007;146(1-2):1-11.

4. Zhou L, Zhang X, Yang H, Peng B. Adsorption and Ability to Carry Catalysts of Carbon Nanotubes for Destructing Dioxins, Recent Patents on Materials Science. 2009(2): 229-231

5. Granite EJ, Pennline HW, Hargis RA. Novel sorbents for mercury removal from flue gas. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2000; 39(4).

6. Lu C, Liu C. Removal of nickel (II) from aqueous solution by carbon nanotubes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2006. 81(12):1932-1940.

7. Luo G, Yao H, Xu M, Cui X, Chen W, Gupta R, et al. Carbon nanotube-silver composite for mercury capture and analysis. *Energy & Fuels*. 2009;24(1):419-26.

8. Stacey NH. *Occupational toxicology*. CRC; 2004:317 – 319.

9. Kazantzis. G., "Mercury exposuer and early effects: an overview." *Medicina del Lavoro* 93(2003): 139-147.

10. Gochfeld M. "Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2003. 56(1):174-179.

11. OSHA Manual of analytical methods, OSHA Methods Evaluation Branch, OSHA Salt Lake City, Utah NO 1998.

12. NIOSH Manual of analytical methods. U.s. department of health and human services, NIOSH Publication NO 1994,(4thed): 94-113.

13. Popov VN. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2004; 43(3):61-102.

14. Korneva G. "Functionalization of Carbon Nanotubes." A Thesis Submitted to the Faculty Drexel University. 2008.

15. Yan R, Liang DT, Tay JH. Control of mercury vapor emissions from combustion flue gas. *Environmental Science and Pollution Research*. 2003; 10(6):399-407.

16. Ajayan P.M, Zhou O. Applications of carbon nanotubes. *Carbon Nanotubes*, 2001(80): 391-425.

17. Hirlekar R, et al. "Carbon Nanotubes and Applications: A Review." *Asian Journal of*

مقادیر واجذب شده در محدوده جرم های (۰/۷ - ۰/۰۰۶ میکرو گرم) جیوه بین نانولوله‌های کربنی تک جداره و چند جداره نشان نداد (جدول ۵). برای ظرفیت جذب برای کربن‌های فعال به عنوان بیشترین جاذب سطحی مورد مطالعه مقادیر مختلفی در رنجی برابر با ۱-۳۳۳ میکروگرم جیوه به ازای هر گرم کربن گزارش شده است [۳۲و۳۳]. در این مطالعه با توجه به شرایط آزمایش و اینکه محیط جذب به صورت یک بستر ثابت پر شده از جاذب‌ها طراحی گردید، ظرفیت جذب نانولوله‌های کربنی چند جداره و تک جداره مورد بررسی به ترتیب برابر با ۱۰۰ و ۶ میکروگرم به ازای هر گرم جاذب تعیین گردید.

نانولوله‌های کربنی تک جداره و چند جداره در پتانسیل جذب و نمونه‌برداری از بخارات جیوه‌ی عنصری دارای شرایط نسبتاً مشابهی هستند، با این تفاوت که با توجه به رابطه مستقیم بین مقدار جذب مقادیر جرمی جیوه توسط جاذب‌های نمونه‌برداری و مدت زمان نمونه‌برداری مشخص می‌گردد که استفاده از نانولوله‌های کربنی چند جداره برای نمونه‌برداری‌های طولانی مدت نسبت به نانولوله‌های کربنی تک‌جداره ارجح‌تر می‌باشد.

تقدیر و تشکر

این مطالعه مربوط به طرح پژوهشی مشترک مصوب دانشگاه علوم پزشکی کرمان و پژوهشکده سلامت صنعت نفت تهران به شماره ۹۱/۱۵۰ می‌باشد. لذا بدینوسیله از همکاری و حمایت‌های ارزنده معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی کرمان و ریاست محترم پژوهشکده سلامت صنعت نفت تهران تقدیر و تشکر به عمل می‌آید.

منابع

1. Johnson D.C, Braman R.S. Distribution of atmospheric mercury species near ground. *Environmental science and technology*, 1974(8): 1003-1009.
2. Neghab M. Health effects of occupational



28. Kuo C-Y. Desorption and re-adsorption of carbon nanotubes: Comparisons of sodium hydroxide and microwave irradiation processes. *Hazardous Materials*. 2008;152:949-54.
29. El-Sheikh AH, Al-Degs YS, Al-As'ad RM, Sweileh JA. Effect of oxidation and geometrical dimensions of carbon nanotubes on Hg (II) sorption and preconcentration from real waters. *Desalination*. 2011;270(1):214-20.
30. Ason A, et al. Hydrogen adsorption studies on single wall carbon nanotubes. *Carbon*. 42(2004): 5.
31. David B, Aeschliman A, Glenn A. Collection and Thermal Evolution Behaviors of Different Mercury Species Captured with Gold. *Earth and Environmental Science & Technology*, 1999. 33(13):2278-2283.
32. Granite EJ, Hargis RA, Pennline HW. Sorbents for mercury removal from flue gas: Federal Energy Technology Center-Pittsburgh (FETC-PGH), Pittsburgh, PA; 1998 Contract No.: Document Number.
- Pharmaceutical and Clinical Research. 2009(2): 17-27.
18. Moritaz M, Yoshingaga J, Edmonds J. "The determination of mercury species in environmental and biological sampling". Report. 1998(70):1585-1998.
19. Shadbad, MJ, Mohebbi, A, Soltani, A. Mercury (II) removal from aqueous solutions by adsorption on multi-walled carbon nanotube. *Korean Journal Chem. Eng*, 2010. 28(4): 1029-1034.
20. Vellaichamy S, Palanivelu K. Preconcentration and separation of copper, nickel and zinc in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto MWCNTs impregnated with D2EHPA-TOPO mixture. *Journal of hazardous materials*. 2011;185(2):1131-9.
21. Kandah MI, Meunier JL. Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes. *Journal of hazardous materials*. 2007;146(1-2):283-8.
22. Tajik S, Mohammad ALIT. A new sorbent of modified MWCNTs for column preconcentration of ultra trace amounts of zinc in biological and water samples. *Desalination*. 2011;278(1-3):57-64.
23. Moradi O, Zare K, Yari M. Interaction of some heavy metal ions with single walled carbon nanotube. *Int J Nano Dim*. 2011;1(3):203-20.
24. Kandah M.I, and Meunier J.L. Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes. *Journal of hazardous materials*, 2007.146(1-2):283-288.
25. Su F, Lu C, Hu S. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010;353(1):83-91.
26. Liang P, Liu Y, Guo L. Determination of trace rare earth elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after preconcentration with multiwalled carbon nanotubes. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2005;60(1):125-9.
27. Safavi A, Maleki N, Doroodmand MM. Fabrication of a selective mercury sensor based on the adsorption of cold vapor of mercury on carbon nanotubes: Determination of mercury in industrial wastewater. *Journal of hazardous materials*. 2010;173(1):622-9.

Performance comparison survey of multi-walled and single-walled carbon nanotubes for adsorption and desorption and of Mercury Vapors in air

F. Golbabai¹, A. Ebrahimi², H. Shirkhanloo³, M.R. Baneshi⁴, A. Faghihi Zarandi⁵, M.J. Kian⁶

Received: 2012/10/28

Revised: 2013/02/16

Accepted: 2013/04/10

Abstract

Background and aims: Sampling of toxic mercury vapors (Hg⁰) is necessary for determination of occupational exposure levels of workers exposed to this contaminant. Given the tendency of carbon nanotubes for mercury adsorption, carbon nanotubes can be expected to be suitable sampling media for mercury. The aim of this study was to compare the performance of multi-walled and single-walled carbon nanotubes (SWCNT, MWCNT) in adsorption of mercury vapors in the air.

Methods: In this experimental study, the efficiency of adsorption and different variables that affected on adsorption of mercury vapor such as, adsorption efficiency, desorption mass amounts of mercury, adsorption capacity, the time and temperature of desorption, repeatability, and retention time of mercury were optimized. Statistical method, one way - anova, multiple linear regression and T - test were used for survey of results accuracy.

Results: Capacity and adsorption efficiency of adsorbents related to mass amounts of adsorbents, type of carbon nanotubes and mass amounts of mercury. In this method, working range in SWCNT and MWCNT were 0.006 – 0.7 and 0.006 – 3 µg respectively. The minimum of adsorption capacity in 80 mg of SWCNT and MWCNT was 0.006 µg. The optimum time and temperature desorption for amounts of mercury were 10 minute and 250 °C respectively. The retention time of mercury adsorbed (90%) on carbon nanotubes was more than 3 weeks.

Conclusion: Carbon nanotubes have the potential to be used for adsorption/ desorption of mercury vapors in the air.

Keywords: Mercury vapor, Single-walled carbon nanotubes, Multi-walled carbon nanotubes, Adsorption, Desorption.

1. Professor of Occupational Health Engineering Department, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

2. MSC of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Qom University of Medical Sciences, Qom, Iran.

3. Assistant Professor of Occupational and Environmental Health Research Center (OEHRC), Iranian Petroleum Industry Health Research Institute (IPIHRI), Tehran, Iran.

4. Assistant Professor of Epidemiology and Biostatistics Department, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran.

5. (**Corresponding author**) Assistant Professor of Occupational Health Engineering Department, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran. alifaghihi60@yahoo.com

6. Assistant Professor of occupational and Environmental Health Research Center (OEHRC), Head Manager of Iranian Petroleum Industry Health Research Institute (IPIHRI), Tehran, Iran.