DOI: 10.48305/jhsr.v18i2.1458 Published by Vesnu Publications

Journal of Health System Research Vol. 18, No. 2, Summer

Received: 02.02.2022 Accepted: 12.04.2022 Published: 06.07.2022

Application of a Novel Metal-Phase Microextraction as a Solventless Method for Determination of Nickel in Water Samples

Nasrin Alvand[1], Mohammad Alimoradi[2], Majid Baghdadi[3], Azam Marjani[4], Tahereh Momeni-Isfahani[5]

Original Article

Abstract

Background: In the present study, an environmentally friendly microextraction of nickel based on solid-phase using iron metal coupled to flame atomic absorption spectrophotometry was investigated. Due to elimination of organic solvents, this method can be used as a green technique to extract and reduce the detection limit of nickel in water samples.

Methods: By adding 0.06 g sodium borohydride ($NaBH_4$) to 100 ml of the solution containing Fe (II) ions with concentration of 12 mg/l and nickel, these ions were converted to zero-valent particles. The nickel revived particles were trapped in the iron microparticles and deposited with them. After that, the produced solid phase produced was dissolved in 200 µl of hydrochloric acid (HCl) 6N and the nickel concentration was measured using atomic absorption method. To optimize the process, effect of pH (1 to 8), the amount of potassium hydrogen phthalate (KHP) (0.02-0.30), Fe (II) concentration (2.20-5.00 mg/l), $NaBH_4$ (0.20-0.01 g), time (0.5-15.00 minutes), and temperature (20-80 °C) were investigated. In addition, the effect of interfering ions was evaluated. Finally, the figures of merit were calculated, and the function of the method was investigated in the real water samples.

Findings: According to the performed optimization, pH = 4.5, $NaBH_4$ = 0.06 g, Fe (II) = 2.5 mg/l, KHP = 0.08 g, time = 4 minutes, temperature = 50 °C, and sample size = 100 ml were the optimum conditions. Besides, the concentration factor of 410, the detection limit of 0.3 ng/ml, and relative standard deviation (RSD) of 2.7% were obtained.

Conclusion: Due to the low detection limit and the elimination of organic solvents in nickel microextraction, this method can be a suitable method for determining trace amount of nickel with high efficiency. The low detection limit is due to the high concentration factor, which is significantly higher than the other microextraction methods.

Keywords: Water; Metal-phase microextraction; Nickel; Concentration; Heavy metal

Citation: Alvand N, Alimoradi M, Baghdadi M, Marjani A, Momeni-Isfahani T. **Application of a Novel Metal-Phase Microextraction as a Solventless Method for Determination of Nickel in Water Samples.** J Health Syst Res 2022; 18(2): 144-53.

1- PhD Student, Department of Analytical Chemistry, School of Sciences, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran
2- Professor, Department of Analytical Chemistry, School of Sciences, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran
3- Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, School of Sciences, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak AND Department of Environmental Engineering, School of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran
4- Associate Professor, Department of Inorganic Chemistry, School of Sciences, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran
5- Assistant professor, Department of Analytical Chemistry, School of Sciences, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran
Corresponding Author: Majid Baghdadi; Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, School of Sciences, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak AND Department of Environmental Engineering, School of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran
Email: m.baghdadi@ut.ac.ir

This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 Unported License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

DOI: 10.48305/jhsr.v18i2.1458 Published by Vesnu Publications

استفاده از روش نوین ریزاستخراج فاز فلزی به عنوان روش بدون حلال آلی جهت اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های آب

نسرین الوند[۱]، محمد علیمرادی[۲]، مجید بغدادی[۳]، اعظم مرجانی[۴]، طاهره مومنی اصفهانی[۵]

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: در پژوهش حاضر، یک روش ریزاستخراج نیکل سازگار با محیط زیست بر پایه فاز جامد به کمک فلز آهن جفت شده با اسپکتروفوتومتری جذب اتمی شعله‌ای مورد بررسی قرار گرفت. به دلیل عدم استفاده از حلال‌های آلی، این روش می‌تواند به عنوان یک روش سبز به منظور استخراج و کاهش حد تشخیص نیکل در نمونه‌های آب مورد استفاده قرار گیرد.

روش‌ها: با افزودن ۰/۰۶ گرم سدیم بروهیدرید به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی یون‌های آهن (II) به غلظت ۱۲ میلی‌گرم بر لیتر و نیکل، این یون‌ها به ذرات با ظرفیت صفر تبدیل شد و ذرات نیکل در میکروذرات آهن حبس و به همراه آن ته‌نشین شوند. سپس فاز جامد تشکیل شده در ۲۰۰ میکرولیتر اسید هیدروکلریک ۶ نرمال حل و غلظت نیکل در آن از طریق جذب اتمی اندازه‌گیری گردید. برای بهینه‌سازی فرایند، اثر pH (۱ تا ۸)، مقدار پتاسیم هیدروژن فتالات (۰/۳-۰/۰۲ گرم)، غلظت آهن (II) (۲۰-۲/۵ میلی‌گرم بر لیتر)، سدیم بروهیدرید (۰/۲ تا ۰/۰۱گرم)، زمان (۱۵-۰/۵ دقیقه) و دما (۸۰-۲۰ درجه سانتی‌گراد) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، اثر یون‌های مزاحم در تحقیق بررسی شد. در نهایت، ارقام شایستگی روش به دست آمد و عملکرد روش روی نمونه‌های آب واقعی مورد ارزیابی قرار گرفت.

یافته‌ها: با بهینه‌سازی صورت گرفته، سدیم بروهیدرید ۰/۰۶ گرم، pH = ۴/۵، غلظت آهن (II) ۲/۵ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار پتاسیم هیدروژن فتالات ۰/۰۸ گرم، زمان ۴ دقیقه، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و حجم نمونه ۱۰۰ میلی‌لیتر به عنوان شرایط بهینه برای فرایند انتخاب گردید. فاکتور تغلیظ ۴۱۰، حد تشخیص ۰/۳ نانوگرم بر میلی‌لیتر و میزان انحراف استاندارد نسبی (Relative standard deviation یا RSD)، ۲/۷ درصد به دست آمد.

نتیجه‌گیری: با توجه به حد تشخیص پایین و حذف حلال‌های آلی در ریزاستخراج فلز نیکل، این روش به عنوان یک روش مورد اعتماد برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار پایین نیکل با راندمان بسیار قابل قبول می‌باشد. این حد تشخیص پایین به دلیل فاکتور تغلیظ خیلی بالا است که در بین روش‌های ریزاستخراج دیگر میزان قابل توجهی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: آب؛ ریزاستخراج فاز فلزی؛ نیکل؛ تغلیظ؛ فلز سنگین

ارجاع: الوند نسرین، علیمرادی محمد، بغدادی مجید، مرجانی اعظم، مومنی اصفهانی طاهره. **استفاده از روش نوین ریزاستخراج فاز فلزی به عنوان روش بدون حلال آلی جهت اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های آب.** مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۴۰۱؛ ۱۸ (۲): ۱۵۳-۱۴۴

دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱۱/۱۳ پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۱/۲۳ تاریخ چاپ: ۱۴۰۱/۴/۱۵

مقدمه

امروزه آلودگی‌های ناشی از فلزات سنگین بسیار گسترده و نگران‌کننده شده است. به طور کلی، فلزات سنگین به دلیل تهدیداتی که برای موجودات زنده ایجاد می‌کنند، همواره مورد توجه می‌باشند (۱). تماس انسان‌ها با فلزات سنگین می‌تواند در نتیجه مصرف آب آشامیدنی و یا غذای آلوده به فلزات سنگین باشد (۲). افزایش توسعه صنایع در دهه‌های اخیر، یکی از علل اصلی آلودگی منابع آب به شمار می‌رود. تخلیه فاضلاب صنایع حاوی فلزات سنگین همچون آرسنیک، مس، سرب، جیوه، نیکل، کبالت و کروم، باعث افزایش غلظت فلزات سنگین در آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌گردد. لازم به ذکر است که فلزات سنگین به هیچ وجه تجزیه نمی‌شوند. بنابراین، در بدن موجودات زنده تجمع پیدا می‌کنند و سلامت آن‌ها را به خطر می‌اندازند (۴، ۳). با توجه به خطرات بسیار بالای فلزات سنگین، مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، استاندارد ملی ۱۰۵۳ را برای فلزات سنگین در آب تدوین نموده است. نیکل یکی از فلزات سنگین است که به طور عمده از طریق تخلیه پساب صنایع در محیط زیست پخش می‌شود. پتانسیل سرطان‌زایی این عنصر، باعث ایجاد نگرانی در حوزه محیط زیست شده است. به همین دلیل، در اروپا استفاده از این عنصر ممنوع شده است و در بیشتر نقاط دنیا

۱- دانشجوی دکتری تخصصی، گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران
۲- استاد، گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران
۳- دانشیار، گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک و گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران
۴- دانشیار، گروه شیمی معدنی، دانشکده علوم پایه، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران
۵- استادیار، گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران
نویسنده مسؤول: مجید بغدادی؛ دانشیار، گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک و گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران

Email: m.baghdadi@ut.ac.ir

حتی جهت اهداف تحقیقاتی به سهولت در دسترس نمی‌باشد؛ در حالی که در آفریقای جنوبی مقادیر زیادی از این فلز در فاضلاب شهری مشاهده شده است (۵). بر اساس استاندارد ملی ۱۰۵۳ ایران، حداکثر مقدار مجاز نیکل در آب شرب، ۰/۰۷ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد.

آماده‌سازی نمونه یکی از مراحل مهم در آنالیز کمی می‌باشد. هدف اصلی آماده‌سازی نمونه، تغلیظ، حذف عوامل مزاحم و انتقال آلاینده به فاز مناسب جهت تزریق به دستگاه می‌باشد (۶). استفاده از یک روش آماده‌سازی مناسب، آنالیز نمونه‌های پیچیده و اندازه‌گیری مقادیر ناچیز را مقدور می‌سازد. این اهداف با استفاده از یک روش استخراج امکان‌پذیر است که آلاینده را از نمونه به فاز استخراج‌کننده قابل انطباق با دستگاه اندازه‌گیری منتقل می‌کند.

دستگاه‌های زیادی مانند اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله‌ای (FAAS یا Flame atomic absorption spectroscopy)، اسپکتروسکوپی جذب اتمی الکترومرال (Electrothermal atomic absorption spectroscopy)، اسپکتروسکوپی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS یا Inductively coupled plasma-Mass spectrometry) و اسپکتروسکوپی نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES یا Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) برای اندازه‌گیری فلزات وجود دارد. از بین این دستگاه‌ها، FAAS پرکاربردترین دستگاه به منظور اندازه‌گیری فلزات سنگین به شمار می‌رود و در بیشتر آزمایشگاها موجود می‌باشد. علت این امر، راهبری ساده و هزینه نگهداری به نسبت پایین این دستگاه است، اما یکی از مهم‌ترین معایب آن، حد تشخیص بالای دستگاه می‌باشد که در عمل کاربرد آن را برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز فلزات سنگین محدود می‌کند (۷). برای رفع این مشکل، روش‌های پیش‌تغلیظ گزینه‌های مناسبی می‌باشند که به دلیل فاکتور تغلیظ بالا، باعث کاهش قابل توجه حد تشخیص می‌شوند. روش‌های پیش‌تغلیظ علاوه بر کاهش حد تشخیص، باعث کاهش عوامل مزاحم نیز می‌شوند (۶). به طور کلی، استفاده از یک روش پیش‌تغلیظ مناسب، آنالیز نمونه‌های پیچیده و اندازه‌گیری مقادیر ناچیز را مقدور می‌سازد.

امروزه روش‌های استخراج زیادی توسعه پیدا کرده‌اند که دارای مزیت‌هایی همچون راندمان استخراج بالا، سرعت زیاد و مصرف مواد شیمیایی اندک با خطر کمتر می‌باشند. این تکنیک‌های مدرن، شکل مینیاتوری شده روش‌های استخراج کلاسیک هستند که اغلب تکنیک‌های ریزاستخراج (میکرواستخراج) نامیده می‌شوند. هدف از توسعه این روش‌ها، برطرف کردن معایب روش‌های کلاسیک می‌باشد (۹، ۸). بنابراین، روش‌های استخراج به سمت روش‌های سریع‌تر، ارزان‌تر و دوستدار محیط در حال حرکت می‌باشد. در این راستا، روش‌های ریزاستخراج فاز مایع و روش‌های ریزاستخراج فاز جامد توسعه پیدا کردند. روش‌های مینیاتوری استخراج به کمک حلال در اواخر دهه ۱۹۹۰ توسعه یافتند (۱۱، ۱۰). در حقیقت، این تکنیک‌ها با هدف برطرف کردن نقایص استخراج مایع- مایع کلاسیک همچون مصرف زیاد حلال‌های آلی سمی خطرناک، گران و زمانبر بودن آن‌ها، توسعه یافته‌اند (۱۲). در روش ریزاستخراج فاز مایع، استخراج در حجم خیلی کوچکی از یک حلال آلی غیر قابل امتزاج با آب انجام می‌شود. به طور کلی، تکنیک‌های ریزاستخراج فاز مایع به سه دسته اصلی الف. ریزاستخراج تک قطره (Single-drop microextraction یا SDME)، ب. ریزاستخراج فاز مایع فیبر توخالی (HF-LPME یا Hollow fiber-based liquid-phase microextraction) و ج. ریزاستخراج مایع- مایع‌پخشی (Dispersive liquid-liquid microextraction یا DLLME) تقسیم‌بندی می‌شوند. اختلاف تمام این روش‌ها در نحوه تماس حلال با فاز آبی می‌باشد (۱۳).

روش‌های ذکر شده برای پیش‌تغلیظ فلزات سنگین استفاده شده‌اند و از میان آن‌ها روش DLLME جدیدتر از بقیه می‌باشد. از زمان ارایه این روش در سال ۲۰۰۶، توجه محققان در زمینه آماده‌سازی نمونه جلب گردید. بیشتر از ۲۰۰۰ مقاله و تعداد زیادی مقاله مروری در این زمینه چاپ شده است. دلیل اصلی برای پذیرش وسیع این روش، سادگی آن می‌باشد و فقط به حجم خیلی کوچکی از حلال استخراج‌کننده نیاز دارد و سرعت آن بالاست و منجر به فاکتور تغلیظ خیلی بالا می‌گردد (۱۴).

هدف از انجام پژوهش حاضر، توسعه یک روش ریزاستخراج ساده و سازگار با محیط زیست برای پیش‌تغلیظ فلزات سنگینی بود که هیدرید فرار تولید نمی‌کنند. بنابراین، یک روش استخراج بدون حلال به نام ریزاستخراج فاز فلزی (Metal-phase microextraction یا MPME) مورد استفاده قرار گرفت. در این روش، فاز استخراج‌کننده به کمک احیای یون‌های آهن به وسیله سدیم بروهیدرید تشکیل می‌شود و در این بین، یون‌های نیکل نیز احیا می‌شود و این یون‌های احیا شده توسط میکروذرات آهن از محلول جمع‌آوری و در نهایت، توسط یک آهنربا ته‌نشین می‌گردد. سپس فاز جامد ته‌نشین شده باکمک مقدار کمی اسید کلریدرید یا اسید نیتریک حل می‌شود. در این مرحله، غلظت نیکل توسط دستگاه جذب اتمی قابل اندازه‌گیری خواهد بود.

روش‌ها

مواد: سولفات آهن (II) هفت آبه، پتاسیم هیدروژن فتالات، سدیم بروهیدرید، هیدروکلریک اسید ۳۷ درصد، سولفوریک اسید ۹۸ درصد، نیتریک اسید ۶۵ درصد و نمک‌های مورد نیاز برای بررسی اثر عوامل مزاحم از محصولات Merck (آلمان) استفاده گردید.

نمونه آب‌های مورد بررسی: شامل آب چاه موجود در دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران، آب شهری تهران و آب بطری شده بود. برخی از مهم‌ترین خصوصیات نمونه‌های آب مورد بررسی در جدول ۱ ارایه شده است. لازم به ذکر است که شاخص نسبت جذب سدیم (Sodium Adsorption Ratio یا SAR) برای تمام نمونه‌ها محاسبه و در جدول نشان داده شده است. با مقایسه استانداردهای ذکر شده در جداول (۱۵)، آب چاه کیفیت مناسبی را برای آبیاری کشاورزی ندارد.

روش ریزاستخراج فاز فلزی: ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه حاوی نیکل که در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داشت، به یک لوله شیشه‌ای مخروطی ۱۵۰ میلی‌لیتری منتقل شد و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس ۰/۰۸ گرم نمک پتاسیم هیدروژن فتالات و ۲/۵ میلی‌لیتر سولفات آهن (II) (۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و در نهایت، ۰/۰۶ گرم سدیم بروهیدرید به محلول اضافه شد. پس از ۴ دقیقه هم زدن بر روی یک همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه، یک سوسپانسیون سیاه رنگ شامل ذرات آهن همراه با ذرات نیکل تشکیل شد که به راحتی پس از قرار دادن محلول بر روی آهنربا ته‌نشین گردید. سپس فاز آبی موجود تخلیه و فاز جامد به دست آمده خشک و در محلول اسید هیدروکلریک (۱:۱) حل شد. در مرحله بعد، جذب اتمی نیکل در طول موج ۲۳۲ نانومتر قرائت گردید.

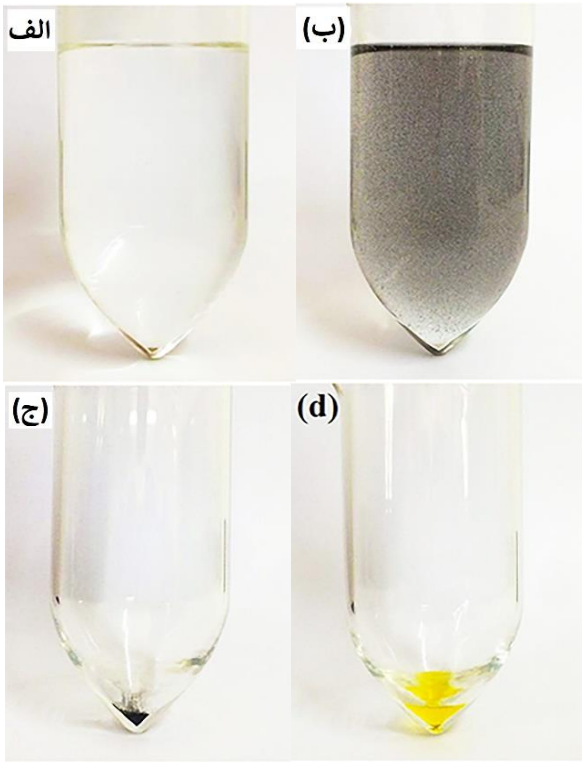
جدول ۱. آنالیز نمونه‌های آب مورد بررسی

نمونه	SAR	شاخص‌ها							
		آنیون‌ها (میلی‌گرم در لیتر)				کاتیون‌ها (میلی‌گرم در لیتر)			
		HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+
مقدار استاندارد	۲۶/۰۰	۱۵۰	۲۵۰/۰	۲۵۰/۰	–	۳۰۰/۰	۱۲/۰	۳۰/۰	۲۰۰/۰
آب بطری شده	۰/۲۹	٤٥	۱/٤	۲۲/۰	۰/۸	۱۲/٦	۲/۱	۷/٤	٥/۲
آب آشامیدنی	۱/۷۰	۱۳۸	۲۸/۲	٤۳/۰	۷/٥	۲۹/۳	۳/۱	۱۲/۱	٤۳/٤
آب چاه	۱/۸۱	۱۹۱	۷٦/۲	۱۲۱/۲	۱٥/٥	٦٥/۰	۱۸/۰	۳٥/۰	۷۳/۰

غلظت یون‌ها بر حسب میلی اکی‌والان بر لیتر می‌باشد.

$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{2+}+Mg^{2+}}{2}}}$$

همچنین، شاخص‌های تأثیرگذار در فرایند استخراج نیکل از جمله اثر pH، مقدار نمک پتاسیم هیدروژن فتالات (۰/۰۲ تا ۰/۳ گرم)، غلظت آهن (II) (۲/۵ تا ۲۰ میلی‌گرم در لیتر)، سدیم بروهیدرید (۰/۰۱ تا ۰/۲ گرم)، زمان (۰/۱۵ تا ۵ دقیقه)، دما (۸۰-۲۰ درجه سانتی‌گراد) و حجم اسید (۰/۱ تا ۲/۲ میلی‌لیتر) جهت انحلال فاز جامد مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت. در ادامه، پس از بررسی تأثیر یون‌های موجود بر راندمان ریزاستخراج، عملکرد روش ریزاستخراج فاز فلزی بررسی گردید (شکل ۱).



شکل ۱. تصویربرداری مراحل Metal-phase microextraction (MPME)

نمونه حاوی نیکل، پتاسیم هیدروژن فتالات و سولفات آهن (II) (الف)، پس از افزودن سدیم بروهیدرید (ب)، پس از جداسازی فاز استخراج‌کننده (ج)، پس از افزودن عامل حل‌کننده (د)

یافته‌ها

سدیم بروهیدرید ۰/۰۶ گرم، pH = ۴/۵، غلظت آهن (II) ۲/۵ میلی‌گرم بر لیتر، ۰/۰۸ گرم نمک پتاسیم هیدروژن فتالات، زمان ۴ دقیقه، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و حجم نمونه ۱۰۰ میلی‌لیتر به عنوان شرایط بهینه برای فرایند در نظر گرفته شد. تحت شرایط بهینه، فاکتور تغلیظ ۴۱۰، حد تشخیص ۰/۳ نانوگرم بر میلی‌لیتر و میزان انحراف استاندارد نسبی ۲/۷ درصد به دست آمد. طبق نتایج آنالیز نمونه‌های واقعی، غلظت نیکل در آب بطری شده، آب شبکه آبرسانی و آب چاه به ترتیب ۲/۱، ۳/۴ و ۲/۵ نانوگرم در میلی‌لیتر می‌باشد. برای بررسی اثر ماتریکس، نمونه‌های ذکر شده اسپایک شدند. در اضافه کردن مقدار غلظت ۱۰ نانوگرم در میلی‌لیتر راندمان بازیافت نیکل از نمونه‌های آب بطری شده، شبکه آبرسانی و آب چاه به ترتیب ۱۰۶، ۱۰۳ و ۱۱۳ به دست آمد.

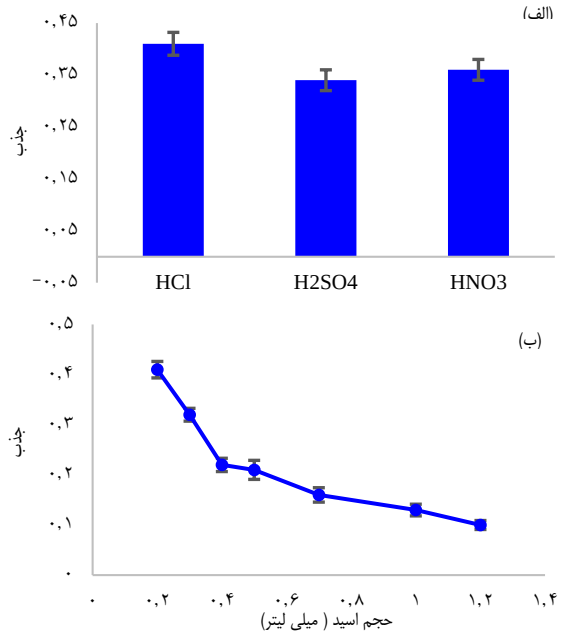
بحث

انتخاب فاز استخراج‌کننده: عوامل متعددی در انتخاب فاز استخراج‌کننده مؤثر است. در مطالعات انجام شده، همواره حذف حلال‌های آلی سازگار با محیط زیست و استفاده از روش‌های با هزینه کمتر به عنوان فاز استخراج‌کننده مورد توجه قرار گرفته است (۱۶). در تحقیق حاضر، آهن به دلیل داشتن خصوصیات کاربردی بسیاری از جمله هزینه پایین، عدم سمیت و خواص مغناطیسی مناسب (۱۶)، به عنوان فاز استخراج‌کننده استفاده گردید.

انتخاب عامل حل‌کننده برای فاز استخراج‌کننده: در پژوهش حاضر، هیدروکلریک اسید، سولفوریک اسید و نیتریک اسید با غلظت ۶ نرمال به عنوان عامل حل‌کننده مورد استفاده قرار گرفتند که هر سه خاصیت حل کردن ذرات فاز جامد را دارند. با توجه به شکل ۲ (قسمت الف)، مقدار جذب صورت گرفته در حضور سولفوریک اسید و نیتریک اسید اختلاف کمی با هم دارند، اما حضور هیدروکلریک اسید باعث ایجاد بیشترین جذب شده است. برخی مطالعات گزارش کرده‌اند که هیدروکلریدریک به دلیل داشتن یون کلراید و توانایی کمپلکس‌کنندگی آن، برای انحلال آهن مناسب‌تر می‌باشد. در نتیجه، هیدروکلریک اسید به عنوان عامل حل‌کننده در نظرگرفته شد (۱۸، ۱۷).

یکی از شاخص‌های مهم بر روی شاخص تغلیظ، حجم اسید جهت انحلال فاز استخراج‌کننده می‌باشد. بدین منظور، حجم اسید از ۲/۲-۰/۱ میلی‌لیتر مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس شکل ۲ (قسمت ب)، حجم اسید اثر قابل توجهی بر روی جذب داشت و مقدار ۰/۲ میلی‌لیتر به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید.

مقادیر کمتر برای قرائت توسط دستگاه کافی نمی‌باشد.



شکل ۲. اثر نوع عامل حل‌کننده (الف)، اثر مقدار اسید افزوده شده (ب)

اثر pH: pH از عوامل بسیار تأثیرگذار در راندمان فرایند استخراج محسوب می‌شود. حضور سدیم بروهیدرید باعث تغییر pH می‌شود که می‌تواند بر شرایط فرایند تأثیر بسزایی بگذارد. بر اساس روابط ۱ و ۲، میزان H^+ موجود تأثیر بسزایی در واکنش صورت گرفته دارد.

رابطه ۱
$$BH_4^- + H^+ + 3H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 4H_2$$

رابطه ۲
$$BH_4^- + 2Fe^+ + 2Ni^{2+} + 4H_2O \rightarrow 2\,Fe + 2\,Ni + B(OH)_4^- + 4\,H^+ + 2H_2$$

اثر pH در بازه ۱ تا ۸ مورد بررسی قرار گرفت؛ به صورتی که pH اولیه بعد از افزودن پتاسیم هیدروژن فتالات تنظیم گردید. بر اساس شکل ۳ (قسمت الف)، بیشترین جذب صورت گرفته در pHهای ۴ و ۵ صورت گرفت و در pHهای کمتر و بیشتر جذب کاهش پیدا کرد. در pH کمتر از ۳ با افزودن سدیم بروهیدرید گاز هیدروژن به مقدار زیادی تولید شد و رنگ نمونه به سمت زرد تغییر کرد که علت آن می‌تواند انحلال دوباره ذرات آهن و تبدیل آن به یون آهن باشد. عدم تشکیل رسوب، تأییدکننده این مسأله می‌باشد. ضمن این که در محیط اسیدی، سدیم بروهیدرید سریع تجزیه می‌شود. pH = ۴/۵ به عنوان نقطه بهینه در نظر گرفته شد. نتایج پژوهش He و همکاران نشان داد که در pH = ۷ اکسیداسیون سدیم بروهیدرید در ۵ دقیقه ۹۰ درصد تکمیل شد. همچنین، در pHهای قلیایی نزدیک به ۷/۴، راندمان اکسایش ۶۷ درصد گزارش شده است (۱۹). بنابراین، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در محیط‌های قلیایی، قدرت احیاکنندگی سدیم بروهیدرید کاهش می‌یابد. با توجه به این که در شرایط قلیایی، رسوب هیدروکسیدهای آهن مانند $Fe(OH)_2$ مشاهده شد، می‌تواند تأییدکننده این موضوع باشد که یون‌های آهن به طور کامل احیا نشده‌اند که باعث تغییر رنگ محلول به سبز کم‌رنگ مایل به زرد می‌شود. با توجه به مطالب ذکر شده، می‌توان گفت که در شرایط قلیایی، عدم استخراج کامل نیکل می‌تواند به دلیل وجود گونه‌های دیگر آهن (II) در محلول باشد. به همین دلیل، می‌توان شرایط pH را با کمک پتاسیم هیدروژن فتالات ثابت نگه داشت.

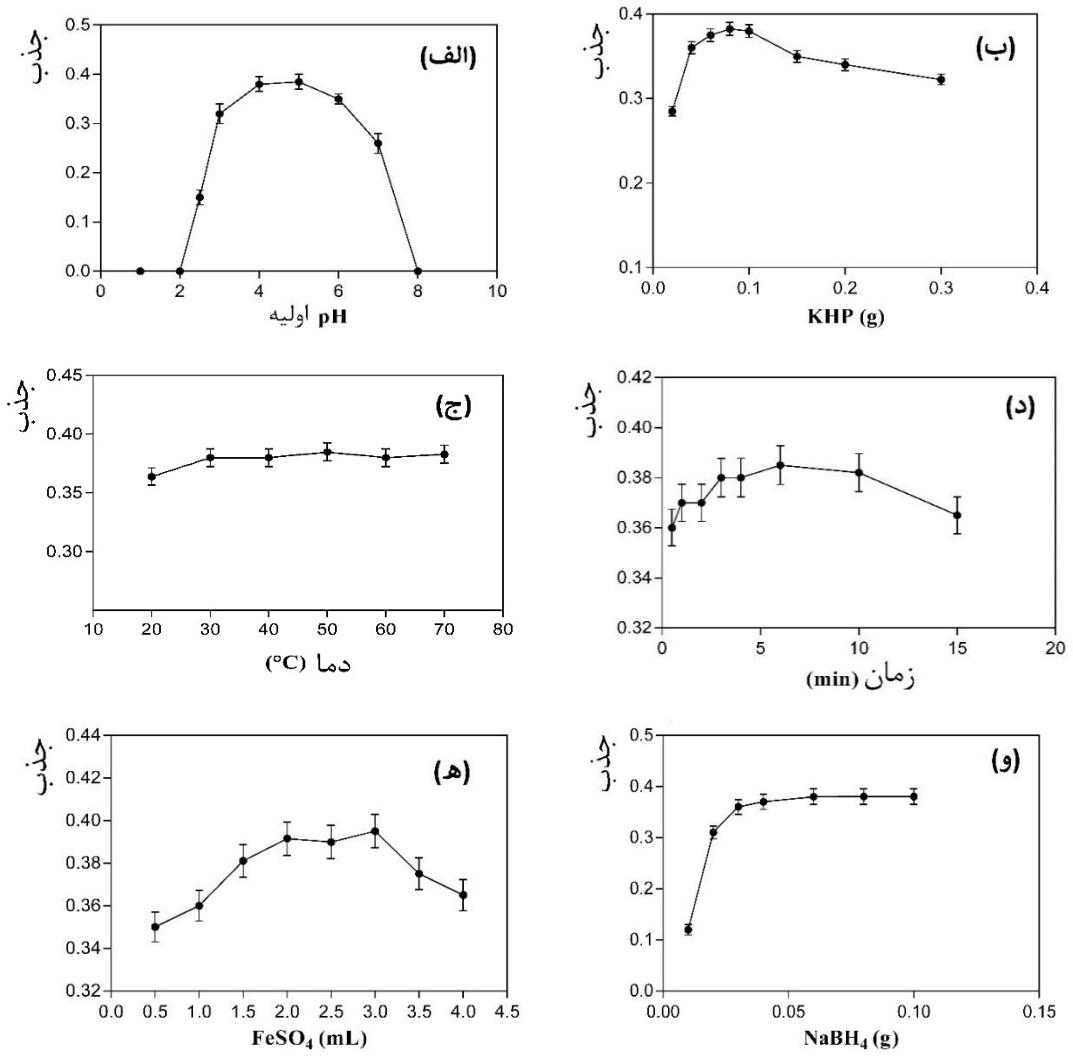
مقدار پتاسیم هیدروژن فتالات به عنوان عامل بافری در فرایند ریزاستخراج فاز فلزی در بازه ۰/۰۲ تا ۰/۳ گرم مورد بررسی قرار گرفت. مطابق شکل ۳ (قسمت ب)، میزان جذب در مقدار ۰/۰۸ گرم در بیشترین حالت خود قرار داشت. در مقادیر بالای پتاسیم هیدروژن فتالات، به دلیل حضور مقدار زیادی از H^+، گاز هیدروژن زیادی آزاد می‌شود. در نتیجه، سدیم بروهیدرید صرف واکنش با H^+ و باعث کاهش راندمان می‌شود. در محلول‌های حاوی بی‌کربنات که اثر بافرکنندگی دارد، بهتر است پتاسیم هیدروژن فتالات اضافه شود و سپس pH در محدوده ۵-۴ تنظیم گردد.

اثر دما: دما در بازه ۲۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت و اثر آن بر جذب اتمی در شکل ۳ (قسمت ج) نشان داده شده است. مطابق آنچه در انجام فرایند استخراج مشاهده شد، اندازه ذرات شکل گرفته با افزایش دمای محلول افزایش یافت، اما تغییر دما اثری بر احیای آهن (II) و نیکل در حضور سدیم بروهیدرید نداشت و تجمع ذرات می‌تواند تا حدی تحت تأثیر دما قرار گیرد (۲۰). در نتیجه، می‌توان گفت که در دماهای بالاتر به دلیل تجمع‌پذیری بیشتر ذرات، ته‌نشینی فاز جامد بهتر صورت می‌پذیرد. بنابراین، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

اثر زمان: با توجه به آنچه در شکل ۳ (قسمت د) مشخص است، اثر زمان اختلاط بین ۰/۵ تا ۱۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. بدین ترتیب، از ۰/۵ تا ۴ دقیقه نمودار جذب افزایشی می‌باشد و پس از آن نمودار کاهش پیدا می‌کند. تشکیل ذرات جامد محلول به مدت زمان اختلاط وابسته است. به همین جهت، تا قبل از ۴ دقیقه ذرات تشکیل شده اندازه کوچکی دارند و راندمان حداکثری اتفاق نمی‌افتد. بنابراین، زمان ۴ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب گردید. همچنین، می‌توان گفت که در زمان های بالای ۱۰ دقیقه، رنگ محلول به سمت سبز کم‌رنگ مایل به زرد می‌رسد که نشانگر اکسیداسیون ذرات فلزی محلول است که باعث کاهش ناچیزی در راندمان فرایند می‌شود.

اثر حجم محلول سولفات آهن (II): در تحقیق حاضر، مقدار یون سولفات آهن (II) ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر بین ۰/۵ تا ۴ میلی‌گرم مورد بررسی قرار گرفت. در بین دزهای مورد نظر، در دز ۳ میلی‌گرم سولفات آهن (II)، راندمان فرایند استخراج به بیشترین مقدار خود رسید (شکل ۳، قسمت ه). افزایش دز فاز استخراج‌کننده به طور طبیعی باعث افزایش احتمال درگیری با ذرات نیکل برای ایجاد رسوب همراه با این فلز و به دنبال آن، افزایش راندمان استخراج می‌شود. همچنین، در غلظت‌های پایین سولفات آهن (II)، اندازه ذرات آهن بسیار کوچک می‌باشد و راندمان فرایند بسیار پایین می‌آید. لازم به ذکر است که در غلظت‌های بالای سولفات آهن (II) عامل حل‌کننده برای کامل کردن انحلال ذرات آهن در محلول کافی نخواهد بود و می‌تواند جذب اتمی را کاهش دهد.

اثر عامل کاهش دهنده: شکل شماره ۳ (قسمت و) مربوط به اثر عامل کاهش دهنده (سدیم بروهیدرید) می‌باشد. انجام فرایند کاهش آهن (II) و Na^{2+} و گیر افتادن نانوذرات صفر ظرفیتی نیکل در بین ذرات آهن، مشروط به وجود مقدار کافی از سدیم بروهیدرید می‌باشد.



شکل ۳. اثر pH اولیه (الف)، پتاسیم هیدروژن فتالات (ب)، دما (ج)، زمان (د)، عامل جمع‌کننده (ه)، عامل احیاکننده (و)

شرایط آزمایش: نیکل ۱۰ نانوگرم در میلی‌لیتر، سولفات آهن (II) ۲/۵ میلی‌لیتر، سدیم بروهیدرید = ۰/۰۶گرم، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۴ دقیقه، هیدروکلریک اسید ۶ نرمال = ۰/۲ میلی‌لیتر

بنابراین، مقدار سدیم بروهیدرید مورد استفاده در فرایند استخراج از عوامل مهمی است که باید بهینه‌سازی گردد. در پژوهش حاضر، اثر مقدار سدیم بروهیدرات در بازه ۰/۲ تا ۰/۰۱گرم مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل، میزان جذب تا مقدار ۰/۰۶ گرم صعودی بود و پس از آن، تغییری نکرد. بنابراین، مقدار بهینه ۰/۰۶ گرم در نظر گرفته شد. در مقادیر کم سدیم بروهیدرید، عامل احیاکننده برای احیا فلز کافی نمی‌باشد، پس جذب اتمی کم می‌شود.

اثر یون‌های موجود: اثر یون‌های موجود بر استخراج یون نیکل در طی فرایند ریزاستخراج فاز فلزی در نسبت‌های مختلفی از یون به نیکل (جدول ۲) مورد بررسی قرار گرفت. غلظت نیکل در این آزمایش‌ها، ۱۰ نانوگرم در میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. یون‌هایی که تغییرات ± ۵ درصد ایجاد کردند، به عنوان عوامل مزاحم انتخاب شدند. با توجه به داده‌های جدول ۲، عوامل NO_3^-، HCO_3^- و Mn^{2+} به عنوان عوامل مزاحم مشخص شدند. برای مورد مزاحمت حاصل از نیترات، با افزودن سدیم بروهیدرید بیشتر مزاحمت برطرف می‌گردد. همچنین، با اسیدی کردن محیط بی‌کربنات، می‌تواند به صورت گاز CO_2 از محیط خارج شود.

به عنوان مثال، در مورد NO_3^-، در نسبت Ni^{2+}: NO_3^- برابر ۲۵۰۰ مزاحمتی مشاهده نگردید، اما در نسبت‌های بالاتر مزاحمت ایجاد شد که با افزودن ۰/۱۲ گرم سدیم بروهیدرید برطرف گردید. علت این مزاحمت می‌تواند به دلیل پتانسیل بالاتر نیترات برای کاهش نسبت به یون‌های نیکل باشد که می‌توان این مشکل را با افزودن سدیم بروهیدرید اضافه برطرف کرد.

جدول ۲. اثر یون‌های همراه بر روی راندمان استخراج یون نیکل (۱۰ نانوگرم در میلی‌لیتر)

شرایط	راندمان استخراج (درصد)	نسبت جرمی Ni^{2+}/یون	یون
-	۱۰۱/۲	۲۰۰۰	F^-
-	۱۰۰/۲	۲۰۰۰۰	Cl^-
-	۹۷/۰	۲۰۰۰۰	SO_4^{2-}
-	۹۸/۲	۲۵۰۰	NO_3^-
مزاحم	۹۲/۱	۱۰۰۰۰	NO_3^-
در حضور سدیم بروهیدرید اضافی (۰/۱۲ گرم) مزاحمت برطرف شد.	۹۸/۵	۱۰۰۰۰	NO_3^-
مزاحم	۸۵/٤	۲۵۰۰	HCO_3^-
مزاحم	۷۵/۷	۱۰۰۰۰	HCO_3^-
در حضور ۰/۲ گرم پتاسیم هیدروژن فتالات و حرارت دادن روی هیتر- استیرر به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد مزاحمت برطرف شد.	۱۰۲/٦	۱۰۰۰۰	HCO_3^-
-	۱۰٤/٤	۲۰۰۰۰	Na^+
-	۱۰۰/٦	۲۰۰۰۰	K^+
-	۹۹/۵	۲۰۰۰۰	Ca^{2+}
-	۱۰٤/٤	۲۰۰۰۰	Mg^{2+}
-	۱۰۲/۹	٤۰	Ni^{2+}
-	۱۰۱/۰	٤۰	Co^{2+}
مزاحم	۸٤/۸	٤۰	Mn^{2+}
با استفاده از ۲۰۰ میکرولیتر از [HCl (6N) + HNO_3 (2N)] به عنوان عامل حل‌کننده مزاحمت برطرف شد.	۱۰۲/۳	۲۰	Mn^{2+}
-	۱۰۰/٦	٤۰	Al^{3+}
-	۱۰۳/٤	٤۰	Zn^{2+}
-	۱۰٤/٦	٤۰	Cr^{3+}
-	۹۷/۱	٤۰	Cu^{2+}

طبق نتایج ارایه شده در جدول ۲، HCO_3^- در فرایند استخراج مزاحمت ایجاد می‌کند. با توجه به مصرف پتاسیم هیدروژن فتالات توسط بی‌کربنات، ایجاد مزاحمت توسط این یون توجیه می‌شود و با کمک اسیدی کردن و در حضور ۰/۲ گرم پتاسیم هیدروژن فتالات و حرارت دادن روی هیتر- استیرر به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، مزاحمت برطرف شد.

ارقام شایستگی روش: ارقام شایستگی روش مورد بررسی قرار گرفت و در جدول ۳ نشان داده شده است. حد تشخیص حاصل شده برای فلز نیکل بر اساس انحراف استاندارد سیگنال‌های شاهد و شیب نمودار کالیبراسیون پس از پیش‌تغلیظ، ۰/۳ نانوگرم بر میلی‌لیتر بود. انحراف استاندارد نسبی (Relative standard deviation یا RSD) به دست آمده بین تکرارهای متوالی، ۲/۷ درصد می‌باشد که مقداری قابل توجه و مناسب است. ضریب همبستگی (Correlation coefficient)، ۰/۹۹۷۵ به دست آمد. فاکتور تغلیظ (Enhancement factor) به صورت نسبت شیب منحنی کالیبراسیون بعد از پیش‌تغلیظ به شیب منحنی کالیبراسیون بدون پیش‌تغلیظ تعریف می‌شود. در مطالعه حاضر، فاکتور تغلیظ ۴۱۰ حاصل شد.

آنالیز نمونه‌های آب: نمونه‌های آب بطری شده، شبکه آبرسانی و آب چاه به عنوان نمونه‌های مورد بررسی انتخاب شدند. بر اساس داده‌های جدول ۴، غلظت نیکل در آب بطری شده، آب شبکه آبرسانی و آب چاه به ترتیب ۲/۱، ۳/۴ و ۲/۵ نانوگرم در میلی‌لیتر به دست آمد.

جدول ۳. ارقام شایستگی روش با و بدون پیش‌تغلیظ

	شیب	عرض از مبدأ	r^2	RSD (درصد) (تعداد = ۱۰)*	LOD (نانوگرم بر میلی‌لیتر)#	فاکتور تغلیظ¥
با پیش‌تغلیظ	۰/۰۲۵	۰/۰۲٤	۰/۹۹۷۵	۲/۷	۰/۳	٤۱۰
بدون پیش‌تغلیظ	$٦/۱ \times ۱۰^{-۵}$	۰/۰۱۱	۰/۹۹۹۱	۱/۹	۱۲٤	-

*تعداد اندازه‌گیری‌ها برابر ۱۰ می‌باشد. #سه برابر انحراف استاندارد سیگنال شاهد تقسیم بر شیب منحنی کالیبراسیون با پیش‌تغلیظ، ¥نسبت شیب کالیبراسیون با پیش‌تغلیظ به شیب کالیبراسیون بدون پیش‌تغلیظ

RSD: Relative standard deviation; LOD: Limit of detection

جدول ۴. اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های آب

نمونه	غلظت نیکل (نانوگرم بر میلی‌لیتر) (میانگین ± انحراف معیار)	مقدار اضافه شده (نانوگرم بر میلی‌لیتر)	مقدار اندازه‌گیری شده (نانوگرم بر میلی‌لیتر) (میانگین ± انحراف معیار)	راندمان بازیافت (درصد)
آب بطری شده	۲/۱۰ ± ۰/۰۶	۱۰	۱۲/۷۰ ± ۰/۱۴	۱۰۶
آب شبکه آبرسانی	۳/۴۰ ± ۰/۰۴	۱۰	۱۳/۷۰ ± ۰/۱۱	۱۰۳
آب چاه	۲/۵۰ ± ۰/۰۳	۱۰	۱۳/۸۰ ± ۰/۱۰	۱۱۳

*تعداد اندازه‌گیری‌ها برابر ۶ می‌باشد.

به منظور بررسی اثر ماتریکس، نمونه‌های ذکر شده اسپایک شدند. در اضافه کردن مقدار غلظت ۱۰ راندمان بازیافت نیکل از نمونه‌های آب بطری شده، شبکه آبرسانی و آب چاه به ترتیب ۱۰۶، ۱۰۳ و ۱۱۳ به دست آمد که نتایج قابل قبولی می‌باشد.

مقایسه روش MPME با روش‌های دیگر: برای مقایسه این روش با روش‌های دیگر، به موارد زیر می‌توان اشاره کرد:

الف) در این روش در مقایسه با روش‌های دیگر ریزاستخراج فاز جامد، نیاز به ساخت و سنتز جاذب یا نانوجاذب نمی‌باشد. بنابراین، استخراج از طریق احیای شیمیایی یون‌های آهن (II) انجام می‌شود. با توجه به این موضوع، می‌توان گفت که این روش هزینه به نسبت کمتر و سازگاری بیشتری با محیط زیست دارد.

ب) با توجه به خاصیت مغناطیسی رسوب تشکیل شده با آهن و عدم الزام به فیلتراسیون یا هرگونه سانتریفوژ، این روش بسیار ساده‌تر و مناسب‌تر می‌باشد.

ج) این روش نیاز به استفاده از حلال‌های آلی با توجه به حل شدن، رسوب جامد تشکیل شده در اسید را رفع می‌کند.

نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، یک روش بر پایه فلز آهن به نام ریزاستخراج فاز فلزی برای پیش‌تغلیظ یون نیکل استفاده شد. در این فرایند، احیای شیمیایی هم‌زمان یون‌های آهن همراه با یون‌های نیکل انجام گردید. ذرات نیکل در میکروذرات آهن محبوس می‌شوند. سپس ذرات آهن حاوی نیکل توسط یک آهنربا ته‌نشین و سپس در اسید حل می‌شوند. با توجه به عدم استفاده از حلال‌های آلی، این روش به دلیل سازگاری با محیط زیست، روش مناسبی برای ریزاستخراج نیکل در محلول‌های آبی محسوب می‌شود. عملکرد این فرایند در استخراج یون‌های نیکل از آب بطری شده، آب آشامیدنی لوله‌کشی و آب چاه بسیار مناسب و قابل قبول ارزیابی شد. در مقایسه با روش‌های دیگر ریزاستخراج فاز جامد، روش مورد استفاده بسیار ساده، ارزان، کم‌خطر و سازگار با محیط زیست برای استخراج فلز نیکل می‌باشد. راندمان بازیافت بالا، حد تشخیص بسیار پایین و فاکتور تغلیظ بالا، از ارقام شایستگی قابل توجه این روش برای ریزاستخراج نیکل مورد توجه می‌باشد. با توجه به موارد بیان شده، روش مذکور برای اندازه‌گیری فلز نیکل موجود در آب شهری، آب بطری شده و زیرزمینی بسیار مناسب است.

تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر برگرفته از پایان‌نامه مقطع دکتری تخصصی با شماره ۱۲۱۴۸۰۵۳۳۴۰۳۲۸۶۱۴۰۰۱۶۲۴۱۱۸۱۳، مصوب دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک می‌باشد. بدین وسیله از گروه شیمی دانشکده علوم دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک و دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران به جهت پشتیبانی از انجام این مطالعه تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

جدول ۵. مقایسه Metal-Phase Microextraction (MPME) با روش‌های دیگر برای تشخیص نیکل در نمونه‌های آب

مرجع	فاکتور تغلیظ	LOD (نانوگرم بر میلی‌لیتر)	روش
۲۱	۵۱۰	۲/۱	Cloud point extraction process (Silver nanoparticles)
۲۲	۴۰	۱/۷	Dispersive liquid-liquid microextraction based on green type solvents (deep eutectic solvents)
۲۳	۸۰	۰/۲۷	Solid phase extraction (Nickel Ferrite Magnetic Nanoparticles)
۲۴	۲۵	۱/۲	Solventless temperature-assisted homogeneous liquid-liquid microextraction based on 8-hydroxyquinoline
۲۵	۱۰۰	۳/۹	Solid phase extraction (Modified magnetic nano-particles Fe_3O_4)
۲۶	۶۵	۰/۰۵	flame atomic absorption spectrophotometry (Thiocarbohydrazide derivative)
۲۷	۴۹۷	۰/۳	Solidified floating organic drop microextraction (SFODME) and graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS)

LOD: Limit of detection

References

1. Vardhan KH, Kumar PS, Panda RC. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. J Mol Liq 2019; 290: 111197.
2. Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK, Sutton DJ. Heavy metal toxicity and the environment. Exp Suppl 2012; 101: 133-64.
3. Wang R, Liang R, Dai T, Chen J, Shuai X, Liu C. Pectin-based adsorbents for heavy metal ions: A review. Trends Food Sci Technol 2019; 91: 319-29.
4. Farimani Raad H, Pardakhti A, Kalarestaghi H. Carcinogenic and non-carcinogenic health risk assessment of heavy metals in ground drinking water wells of Bandar Abbas. Pollution 2021; 7(2): 395-404.
5. Oyewo OA, Mutesse B, Leswifi TY, Onyango MS. Highly efficient removal of nickel and cadmium from water using sawdust-derived cellulose nanocrystals. J Environ Chem Eng 2019; 7(4): 103251.
6. Yamini Y, Rezazadeh M, Seidi S. Liquid-phase microextraction The different principles and configurations. TrAC Trends Anal Chem 2019; 112: 264-72.
7. Sharma C, Negi YS. Methods of inorganic pollutants detection in water. In: Devi P, Singh P, Kansal SK, editors. Inorganic Pollutants in Water. Amsterdam, Netherlands; Elsevier; 2020. p. 115-34.
8. Pedersen-Bjergaard S, Rasmussen KE. Liquid-phase microextraction with porous hollow fibers, a miniaturized and highly flexible format for liquid-liquid extraction. J Chromatogr A 2008; 1184(1-2): 132-42.
9. Sarafraz-Yazdi A, Amiri A. Liquid-phase microextraction. TrAC Trends Anal Chem 2010; 29(1): 1-14.
10. Lee J, Lee HK, Rasmussen KE, Pedersen-Bjergaard S. Environmental and bioanalytical applications of hollow fiber membrane liquid-phase microextraction: A review. Analytica Chimica Acta 2008; 624(2): 253-68.
11. Pena-Pereira F, Lavilla I, Bendicho C. Liquid-phase microextraction techniques within the framework of green chemistry. TrAC Trends Anal Chem 2010; 29(7): 617-28.
12. Dadfarnia S, Haji Shabani AM. Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals review. Analytica Chimica Acta 2010; 658(2): 107-19.
13. Pinto MI, Sontag G, Bernardino RJ, Noronha JP. Pesticides in water and the performance of the liquid-phase microextraction based techniques. A review. Microchemical Journal 2010; 96(2): 225-37.
14. Rutkowska M, Plotka-Wasylka J, Sajid M, Andruch V. Liquid□phase microextraction: A review of reviews. Microchem J 2019; 149: 103989.
15. Moghimi H. Evaluation of Qazvin Plain underground water in terms of irrigation with the help of quality indicators. Proceedings of the International Conference on Research in Science and Technology; 2016 July 9; Berlin, Germany.
16. Jiang TF, Liang TT, Yue ME, Wang YH, Lv ZH. Surfactant-free microemulsion reinforced hollow-fiber liquid-phase microextraction combined with micellar electrokinetic capillary chromatography for detection of phthalic acid esters in beverage and urine. Food Anal Methods 2016; 9(1): 7-15.
17. Galdames A, Ruiz-Rubio L, Orueta M, Sanchez-Arzalluz M, Vilas-Vilela JL. Zero-Valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. Int J Environ Res Public Health 2020; 17(16).
18. Hu Z, Qi L. Sample digestion methods. In: Holland HD, Turekian KK, editors. Treatise on geochemistry. 2nd ed. Oxford, UK: Elsevier; 2014. p. 87-109.
19. He F, Zhao D. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers. Environ Sci Technol 2007; 41(17): 6216-21.
20. Turabik M, Simsek UB. Effect of synthesis parameters on the particle size of the zero valent iron particles. Inorg Nano-Met Chem 2017; 47(7): 1033-43.
21. Lopez-Garcia I, Vicente-Martinez Y, Hernandez-Cordoba M. Determination of very low amounts of free copper and nickel ions in beverages and water samples using cloud point extraction assisted by silver nanoparticles. Anal Methods 2015; 7(9): 3786-92.
22. Shokuhi Rad A, Rahnama R, Zakeri M, Jamali MR. Dispersive liquid–liquid microextraction based on green type solvents—"deep eutectic solvents"—for highly selective separation and efficient preconcentration of nickel in water samples. J Iran Chem Soc 2019; 16(8): 1715-22.
23. Monsef Z, Divsar F. Nickel ferrite magnetic nanoparticles as a sorbent for solid phase extraction of trace lead from water prior to spectrophotometric determination. J Anal Chem 2019; 74(4): 316-22.
24. Sorouraddin SM, Farajzadeh MA, Okhravi T. A green solventless temperature-assisted homogeneous liquid liquid microextraction method based on 8-hydroxyquinoline simultaneously as complexing agent and extractant for preconcentration of cobalt and nickel from water and fruit juice samples. Int J Environ Anal Chem 2019;

99(2): 124-38.
25. Mirabi A, Shokuhi Rad A, Nourani S. Application of modified magnetic nanoparticles as a sorbent for preconcentration and determination of nickel ions in food and environmental water samples. TrAC Trends Anal Chem 2015; 74: 146-51.
26. Çetinkaya E, Aydin A. A novel thiocarbohydrazide derivative for preconcentration of copper(II), nickel(II), lead(II), and cadmium(II) in water samples for flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS). Desalin Water Treat 2017; 74: 224-36.
27. Bidabadi MS, Dadfarnia S, Shabani AM. Solidified floating organic drop microextraction (SFODME) for simultaneous separation/preconcentration and determination of cobalt and nickel by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). J Hazard Mater 2009; 166(1): 291-6.