

استفاده از نانو ذرات نقره برای نمونه برداری از بخارات سمی جیوه از هوای محیط های صنعتی

محمود اوصانلو^۱ - حمید شیرخانلو^{۲*} - ارکیده قربان دادرس^۲

shirkhanloo@yahoo.ca

تاریخ دریافت: ۹۲/۹/۲۵ تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۱/۱۵

چکیده

مقدمه: عنصر جیوه یکی از سمی ترین فلزات است که به سیستم عصبی و کلیه ها آسیب می زند، لذا پایش میزان بخارات جیوه در محیط زیست به خصوص در هوا بسیار ضروری است. هدف این مطالعه نمونه برداری بخارات جیوه از هوای محیط های صنعتی توسط نانو ذرات نقره می باشد.

روش کار: جاذب جدیدی از جنس نانو ذرات نقره بر روی بستری از جنس کوراتر ساخته شد. این جاذب قادر به نمونه برداری از مقادیر ناچیز بخارات جیوه از هوا است. در این مطالعه، بخارات جیوه مورد نیاز بوسیله پایلوت دستگاه هیدرید ساز تولید شد و آنالیزهای مورد نیاز به وسیله دستگاه جذب اتمی با تکنیک بخار سرد انجام شد. **یافته ها:** بخارات جیوه در فاز ساکن به میزان ۲۳۰۰ برابر تغلیظ می شوند (حد تشخیص دستگاه جذب اتمی ۱،۱۵ میکروگرم بر لیتر هوا است)، لذا بوسیله این فاز ساکن مقادیر جرمی جیوه تا حد ۰،۵ نانوگرم در لیتر هوا شناسایی می شود. مقدار شناسایی شده توسط روش پیشنهادی ۲۰۰ برابر کمتر از حد مواجهه با بخارات جیوه در استاندارد بین المللی اداره ایمنی و بهداشت شغلی (OSHA) است. برای واجد دمایی جیوه از جاذب نانو ذرات نقره درجه حرارتی معادل ۲۴۵ درجه سانتی گراد از دستگاه تولید حرارتی با کنترل دما استفاده شد. زمان بهینه برای واجد دمایی ۱۵۰ ثانیه و تکرار پذیری روش ۵۸ مرتبه بدست آمد. بخارات جذب شده به روی جاذب نانو ذرات نقره حداقل به مدت ۸۰ روز در دمای اتاق (۲۵°C) قابل نگهداری می باشند. از جمله مزایای روش می توان به میزان جاذب کم، قدرت جذب بالا، تکرار پذیری بالای جاذب برای نمونه برداری، هزینه پایین و دقت بالا اشاره نمود.

نتیجه گیری: این جاذب دارای قابلیت بالا برای نمونه برداری جیوه از هوا می باشد. براحتی قابل احیا مجدد بوده و در دمای ۲۵ تا ۷۰ درجه سانتی گراد برای نمونه برداری مناسب است. به علت اکسید شدن نقره و کاهش سطح جذب نانو ذره از آن با دمای ۲۴۵ درجه سانتی گراد برای احیای نقره فلزی استفاده می گردد.

کلمات کلیدی: بخارات جیوه، نانو ذرات نقره، نمونه برداری بخارات جیوه هوا، واجد دمایی،

دستگاه جذب اتمی هیدرید ساز

۱- کارشناسی ارشد نانو تکنولوژی پزشکی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم دارویی، تهران
 ۲- استادیار مرکز تحقیقات سلامت کار و محیط پژوهشکده سلامت صنعت نفت، تهران
 ۳- استادیار گروه شیمی دارویی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم دارویی، تهران

مقدمه

جیوه عنصری دارای بخار سمی، بدون بو و غیر قابل رویت است که فاقد عملکرد ضروری بیولوژیکی می‌باشد. این عنصر به فرم‌های گوناگون آلی، غیر آلی و عنصری وجود دارد و تمامی فرم‌های آن سمی است. متداول‌ترین فرم آن عنصری بوده و دارای ویژگی‌هایی از جمله دانسیته بالا، نقره ای رنگ و حالت مایع می‌باشد. این فرم به سرعت بخار و به آسانی توسط ریه‌ها و به مقدار کمی از سراسر پوست یا دستگاه گوارش جذب می‌گردد (Guzzi, et al., 2006; Norrby, 1991; David, et al., 1999; Gochfeld, 2003). کاربران آمالگام (ماده‌ای جهت ترمیم دندان)، کاربران تجهیزات پزشکی (وسایل کالیبراسیون، تب سنج، مانومتر، بارومترها)، سازندگان و کاربران انواع باکتری کش‌ها، سازندگان و کاربران انواع یونیزه کننده ها، گندزداها، مواد منفجره و سود سوزآور و سازندگان باطری همگی از جمله افراد دارای پتانسیل مواجهه با جیوه می‌باشند (OSHA, 1998). با توجه به کاربرد وسیع جیوه در صنعت، احتمال مواجهه و مسمومیت آن افزایش می‌یابد. نشانه‌ها و علائم مشاهده شده در مسمومیت‌های مختلف با بخار جیوه وابسته به مقدار و مدت زمان مواجهه است. در مواجهه با غلظت‌های زیاد (تقریباً ۵-۱۰ میلی گرم در متر مکعب) نظیر استنشاق مستقیم بخار جیوه، از بین رفتن نایژه و نایژک در چند ساعت اتفاق می‌افتد. البته تحریک پذیری و لرزش در دست‌ها که حاکی از تحت تاثیر قرار گرفتن سیستم اعصاب مرکزی است نیز ممکن است دیده شود. اگر مقدار جیوه استنشاق شده به اندازه کافی زیاد باشد، تخریب کلیوی افزایش خواهد یافت. (Satoh, 2000). روش‌های گوناگونی برای تشخیص و تعیین جیوه به صورت حساس و انتخاب

پذیر وجود دارد که این روش‌ها شامل گراوی متری، میکرو متری، رادیومتری، رنگ سنجی، اسپکترومتری جذب اتمی، فلورسانس اتمی و نشر اتمی، آنالیز فعال سازی نوترونی، فلورسانس اشعه ایکس، اسپکترومتری جرمی، الکترومتری، کروماتوگرافی و است (Gochfeld, 2003; Zhou, et al., 2009). مقادیر حدود مجاز تماس شغلی برای بخارات جیوه مطابق با استاندارد کنفرانس بهداشت صنعتی آمریکا (ACGIH)، انستیتو ملی ایمنی و بهداشت شغلی (NIOSH) اداره ایمنی و بهداشت شغلی (OSHA) به ترتیب برابر با ۰.۲۵، ۰.۰۵ و ۰.۱ میلی گرم بر متر مکعب می‌باشد. از جمله روش‌های متداول و استاندارد جهت نمونه برداری از جیوه، روش‌های ID145 OSHA برای جیوه ذره‌ای و با استفاده از فیلتر استر سلولزی آغشته و روش ID140 OSHA برای بخارات جیوه با استفاده از جاذب‌های جامد هاپ کالیت به دو طریق اکتیو و پاسیو می‌باشد. روش NIOSH 6009، نیز برای جیوه عنصری و با استفاده از لوله‌های جاذب جامد هاپ کالیت تعریف شده به کار می‌رود (OSHA, 1998; NIOSH, 1994). از عمده ترین معایب این روش‌ها می‌توان به ایجاد تداخل توسط سایر ترکیبات آلی و غیرآلی در هنگام نمونه برداری، ترد و شکننده بودن جاذب هاپ کالیت، احتمال جابه جا شدن ذرات جاذب در لوله‌های نمونه برداری و وابستگی به کالیبره بودن پمپ در هنگام نمونه برداری اشاره نمود (OSHA, 1998; NIOSH, 1994). یکی از خواص مهم نانو ذرات نسبت سطح به حجم بالای این مواد است، (Moaddab, et al., 2011). نانو ذرات نقره به‌طور گسترده در پوشش دهی، الکترونیک، بیوسنسور، صنایع غذایی، رنگ، ضد آفتاب، تجهیزات پزشکی و تصفیه آب استفاده می‌شود. (Chuangang)

تشخیص جیوه به وسیله فاز ساکن، تعیین زمان و دمای بهینه واجذب، بررسی صحت واجذب و زمان ماند جیوه بر روی فاز ساکن بررسی شد. در این مطالعه از دستگاه جذب اتمی (GBC) مدل (HG3000) با روش بخار سرد (AAS – 932, Puls) ساخت کشور استرالیا برای تولید و آنالیز نمونه‌ها بهره گرفته شد. از فلومتر حباب صابون برای تنظیم دبی هوای عبوری از روی فاز ساکن و همچنین از یک المنت ۵۰۰ واتی برای واجذب حرارتی نمونه‌ها استفاده گردید. 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 در ۲ سطح برابر و پایین تر از حدود مجاز مواجهه با بخارات جیوه در استانداردهای بین المللی انتخاب شد. آنالیز داده‌ها نیز از طریق نرم افزار Excell انجام شد.

ساخت نانو ذرات نقره وجاذب

در این مطالعه نانو ذرات نقره از طریق احیای شیمیایی نیترات نقره به وسیله فرمالین و در حضور سدیم سولفو سوکسینات به عنوان سورفکتانت تولید گردید که محدوده اندازه نانو ذرات ساخته

;and Chunmao, 2012; Das., *et al.*, 2012 (Stebounova, 2011). موسوی و همکاران کار مشابهی را در خصوص اندازه گیری جیوه از آب یا فاضلاب با استفاده از پایلوت به واسطه جذب سطحی الیاف نقره و اندازه گیری به وسیله دستگاه جذب اتمی انجام دادند. بر اساس این مطالعه مقادیر ناچیز جیوه در حد نانوگرم در لیتر مایع قابل اندازه گیری می باشد (Mousavi, 2010). در این مطالعه از جاذب نانو نقره برای نمونه برداری از بخارات جیوه هوا استفاده شد.

روش کار

مطالعه حاضر از نوع پژوهش تجربی می باشد که در آزمایشگاه مرکز سلامت کار پژوهشکده سلامت صنعت نفت تهران و طی مراحل شامل ایجاد تراکم های مختلف از بخارات جیوه و تعیین میزان جذب مقادیر جرمی بخارات جیوه توسط نانو ذرات نقره انجام شد.

دستگاهی

در این آزمایشات به وسیله دستگاه تولید هیدرید، محلول های جیوه به بخارات جیوه تبدیل شدند. همچنین تغییرهایی مانند کمترین حد

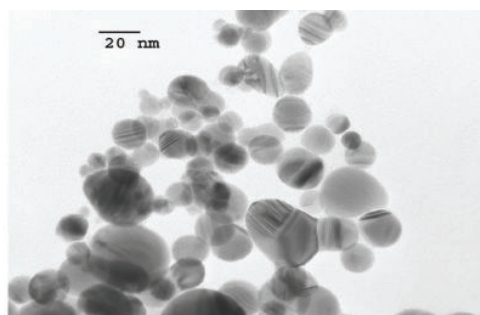
جدول ۱: پارامترهای دستگاهی برای اسپکترومتری جذب اتمی با روش بخار سرد

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)
فشار گاز آرگون	۴۰۰ کیلو پاسکال
دبی جریان گاز آرگون قسمت مخلوط کننده	۰ میلی لیتر بر دقیقه
دبی جریان گاز آرگون قسمت جدا کننده	۴۰۰ میلی لیتر بر دقیقه

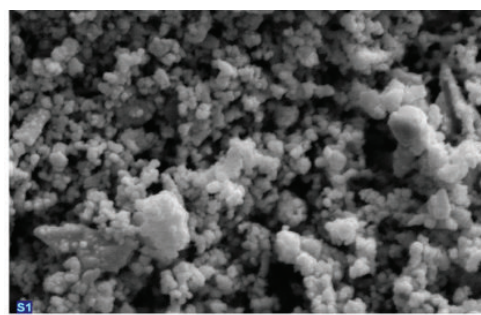
تولید کننده بخار از این محلول‌های حاوی جیوه، بخارات جیوه تولید شد و از بخارات جیوه تولید شده برای بررسی‌های مورد نیاز استفاده گردید. بر طبق استانداردهای بین‌المللی حد مجاز مواجهه با بخارات جیوه عبارتند از OSHA (0.1) (0.025) و ACGIH, NIOSH (0.05). واحدهای فوق بر حسب میلی‌گرم بر متر مکعب از هوا (mg/m^3) می‌باشد ولی برای محلول‌سازی باید میزان جرم‌های جیوه موجود در این استانداردها را محاسبه نموده و محلول‌های لازم ساخته شود، که به ترتیب اعداد به‌دست آمده عبارتند از ۲۵ و ۵۰ و ۱۰۰ نانوگرم جیوه در لیتر هوا است، در این مطالعه دو سطح از مقادیر جرمی جیوه مساوی و ۱۰-۲۰۰ مرتبه پایین‌تر از حد مجاز مواجهه با جیوه مطابق با استانداردهای بین‌المللی بررسی شد که عبارتند از ۰,۵ و ۱,۲۵ و ۲,۵ و ۵ و ۱۰ و ۲۵ و ۵۰ و ۱۰۰ نانوگرم جیوه در لیتر هوا. سرعت جریان گاز آرگون مورد استفاده در این مطالعه در قسمت جدا کننده و انتقال به محل ذخیره (ظرفیت یک لیتر) بخارات جیوه ۴۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه بهینه‌سازی شد، همچنین برای انتقال بخارات از محل ذخیره از پمپ هوا با سرعت ۴۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه استفاده گردید. با توجه به سرعت جریان گاز آرگون

شده ۴۰ - ۱۰۰ نانو متر بود. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) از نانو ذرات نقره سنتز شده در اندازه ۴۰ تا ۱۰۰ نانومتر در شکل ۱ و ۲ قابل مشاهده است. نانو ذرات نقره بر روی بستری با جنس کوارتز با ابعاد ۱۵ سانتی‌متر طول و ۱,۵ میلی‌متر قطر طی مراحل زیر نشانده شد. ابتدا پشم سنگ و خاک نسوز در یک طرف سل قرار داده شد سپس ۲۰ میلی‌گرم از نانو ذرات نقره ساخته شده به داخل سل ریخته شد و در ادامه مقداری پشم سنگ و خاک نسوز در سمت مقابل نانو ذرات اضافه گردید به‌طوری‌که نانو ذرات بین آن‌ها قرار گرفت و در مرحله آخر شعله در محلی که نانو ذرات در داخل سل تجمع دارند قرار داده شد تا بدین وسیله هم‌ناخالصی‌های احتمالی از سطح پاک شوند و هم‌نانوذرات به سطح داخلی شیشه متصل گردند.

ساخت محلول‌های استاندارد اولیه و کاربردی در این مطالعه برای تولید مقادیر معین جرمی جیوه، ابتدا محلول‌های استاندارد در غلظت‌های مشخص تهیه گردید و برحسب جرم مورد نیاز حجم‌های معینی از محلول به عنوان نمونه در دستگاه تولید کننده بخار جیوه قرار داده شد، در دستگاه



شکل ۲: TEM (40-100nm)



شکل ۱: SEM (40-100nm)

جدول ۲: حجم های مورد نیاز از محلول استاندارد با غلظت ۱۰ میکرو گرم بر لیتر

۲۵	۵۰	۱۰۰	جرم جیوه مطلوب بر حسب نانو گرم
۲,۵	۵	۱۰	مقدار محلول کشیده شده بر حسب میلی لیتر

جدول ۳: حجم های مورد نیاز از محلول استاندارد با غلظت ۵۰۰ نانو گرم بر لیتر

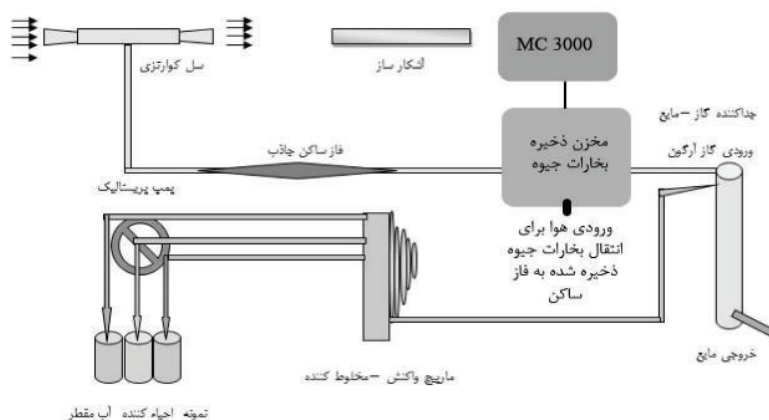
۰,۵	۱,۲۵	۲,۵	۵	۱۰	جرم جیوه مطلوب بر حسب نانو گرم
۱	۲,۵	۵	۱۰	۲۰	مقدار محلول کشیده شده بر حسب میلی لیتر

حجم مورد نیاز محلول در مطالعه ۲۰ میلی لیتر می باشد و نیز سرعت گاز آرگون در قسمت جدا کننده ۴۰۰ میلی لیتر بر دقیقه بهینه سازی می گردد، برای یکسان سازی شرایط آزمایش و تولید یک لیتر گاز بر مبنای جرمهای تعیین، زمان تمام آزمایشات ۱۵۰ ثانیه در نظر گرفته شد. برای آن که به توان یک لیتر بخار تولید شده را یک باره به دستگاه جذب اتمی انتقال داد از یک کیسه مخصوص با حجم یک لیتر برای ذخیره موقت استفاده گردید، برای ایجاد شرایط همانند محیط کار بخارات ذخیره شده با استفاده از پمپ هوا و به وسیله هوای حاوی اکسیژن طبیعی به سمت دستگاه جذب اتمی انتقال داده شد. شماتیکی از پایلوت ساخته شده در شکل ۳ قابل ملاحظه است.

و برای تولید یک لیتر هوا که حاوی جرم های جیوه مدنظر باشد ۱۵۰ ثانیه زمان احتیاج است. بدین ترتیب تمام آزمایشات در این زمان انجام گرفت. از محلول استاندارد جیوه برای تهیه غلظت ها و جرم های مختلف جیوه استفاده گردید. (۱۰ میکروگرم بر لیتر و ۵۰۰ نانوگرم بر لیتر) غلظت ها و جرم های مختلف جیوه به ترتیب در جدول های ۲ و ۳ قابل ملاحظه است.

ساخت پایلوت بخارات جیوه

بر طبق روش کار دستگاه علاوه بر تولید بخار جیوه، ۲۵ درصد بخارات تولید شده بخار آب است. از آنجا که میزان مکش نمونه توسط سیستم ۱۰ میلی لیتر در دقیقه است و بیشترین



شکل ۳: شماتیکی از پایلوت ساخته شده

یافته ها

بین جرم جیوه تولید شده و خوانده شده وجود دارد که حاکی از صحت و دقت روش پیشنهادی است.

نتایج اعتبار سنجی روش

برای اعتبار سنجی، یک روش یا دستگاهی قوی تر از دستگاه استفاده شده را به کار می برند و یا این که با افزایش استاندارد به نمونه ها صحت داده ها را تایید می کنند. در این مطالعه، داده ها با هر دو روش مورد اعتبار سنجی قرار گرفته اند. بر طبق روش کار دستگاه جذب اتمی بخار سرد، کارایی تولید جیوه توسط سیستم هیدرید ساز ۹۵٪ می باشد. برای حصول اطمینان یک نمونه از بخارات جیوه ذخیره شده در مخزن به دستگاه تغلیظ جیوه (MC 3000) تزریق شد که خلاصه نتایج آن در جدول شماره ۵ آورده شده است. نتایج حاصل از اعتبار سنجی با کمک محلول استاندارد نیز در جدول شماره ۶ قابل ملاحظه است.

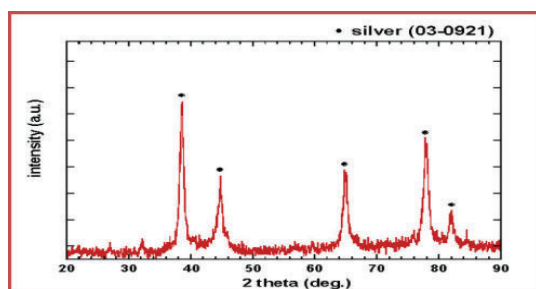
نتایج تصویر پراش اشعه ایکس (XRD) نانو ذرات

نقره و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

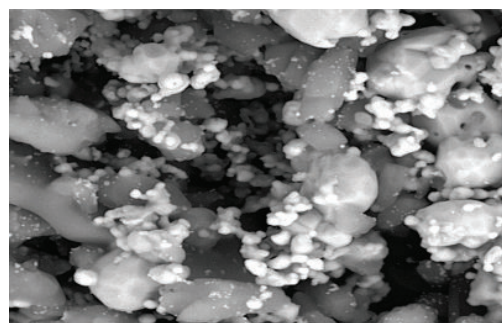
برای بررسی جذب سطحی و خصوصیات سطح در جاذب نانو نقره، از روش های تصویر برداری سطح استفاده شد. با توجه به نتایج به دست آمده و حساسیت معمول دستگاه جذب اتمی می توان ادعا کرد که جیوه در جاذب ساخته شده ۲۳۰۰ برابر تغلیظ می شود. تصویر پراش اشعه ایکس (XRD) نانو ذرات نقره و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بعد از عبور بخارات جیوه از جاذب نشان داد که جاذب قابلیت خوبی در جذب بخارات جیوه دارد (شکل ۴ و ۵).

نتایج بهینه سازی واجذب دمایی جاذب

در جدول ۴ نتایج حاصل از واجذب دمایی جرم های مختلف جیوه بر حسب نانو گرم مشخص می باشد. با توجه به جدول انحراف نسبی، ریکواری خوبی



شکل ۵: تصویری از پراش اشعه ایکس نانو ذرات نقره



شکل ۴: تصویر جیوه جذب شده بوسیله نانو ذرات

جدول ۴: نتایج حاصل از واجذب دمایی جرم های مختلف جیوه بر حسب نانو گرم

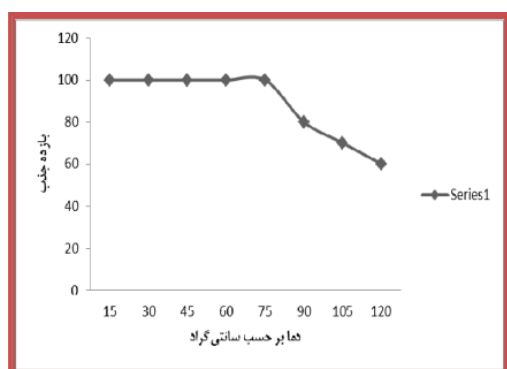
جرم جیوه تولید شده	میزان جرم جیوه خوانده شده	انحراف معیار نسبی (%)	تعداد تکرار	ریکواری (%)
۰.۵	۰.۴۷۴	۲.۰	۵	۹۵
۱.۲۵	۱.۱۹۸	۱.۹	۵	۹۶
۲.۵	۲.۵۵۲	۱.۶	۵	۱۰۲
۵	۴.۸۶۴	۲.۱	۵	۹۷
۱۰	۹.۵۳۹	۱.۸	۵	۹۵
۲۵	۲۵.۲۴۳	۲.۵	۵	۱۰۰

جدول ۵: نتایج حاصل از اعتبار سنجی روش با دستگاه MC 3000

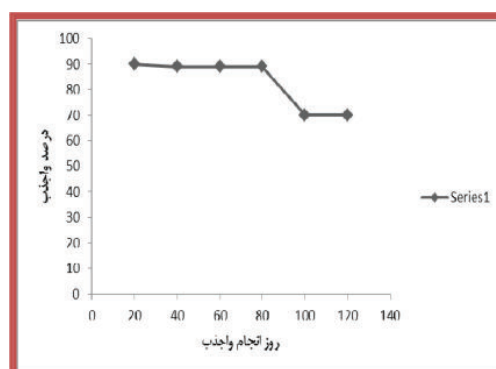
انحراف معیار نسبی سیستم (%)	بازده واقعی سیستم (درصد)	عدد واجذب MC 3000 (نانوگرم)	عدد واجذب سیستم	تعداد تکرار	جرم جیوه موجود در محلول (نانوگرم)	غلظت محلول (میکروگرم بر لیتر)	حجم محلول (میلی لیتر)
۱,۷	۹۵	۹,۷۱۴	۹,۵۳۳	۷	۱۰	۰,۵	۲۰

جدول ۶: نتایج حاصل از اعتبار سنجی روش با استفاده از افزایش استاندارد

جرم جیوه تولید شده	میزان جرم جیوه اضافه شده	میزان جرم جیوه خوانده شده	انحراف معیار نسبی (%)	تعداد تکرار	ریکاوری (%)
۰,۵	۱	۱,۴۷۴	۳,۲	۵	۹۸
۱,۲۵	۱	۲,۱۹۸	۴,۷	۵	۹۷
۲,۵	۲	۴,۳۵۲	۱,۶	۵	۹۶
۵	۲	۷,۸۳۱	۲,۱	۵	۱۰۱
۱۰	۱۰	۱۹,۵۳۹	۱,۸	۵	۹۷
۲۵	۱۰	۳۵,۲۴۳	۲,۵	۵	۱۰۰



شکل ۷: تاثیر دما بر جذب بخارات جیوه



شکل ۶: بازده واجذب، در روزهای مختلف

نتایج به دست آمده در شکل ۶ قابل ملاحظه است. اکسیژن تاثیر زیادی در جذب بخارات جیوه ندارد ولی اگر نانو ذرات به هر دلیلی اکسید شوند از ظرفیت جذب جاذب کاسته می شود. دما در محدوده ۱۵ تا ۷۵ درجه سانتی گراد تاثیری بر جذب جیوه توسط نانو ذرات نقره ندارد (شکل ۷).

نتایج تکرار پذیری جاذب

یکی دیگر از بزرگترین مزیت های جاذب طراحی شده، تکرار پذیری استفاده از آن می باشد، به عنوان مثال لوله های مخصوص نمونه برداری هاپ

نتایج حاصل از بهینه سازی زمان نگهداری، اکسیژن و دما

بدین منظور چند جاذب یکسان ساخته و ۵ نانوگرم جیوه بر روی آن ها نشانده شد. از آن جا که جذب جیوه بر روی نقره به صورت شیمیایی و یا تشکیل آمالگام می باشد، لذا بدیهی است که مدت زمان پایداری آمالگام تشکیل شده زیاد باشد. سپس در دوره های ۲۰ روزه یکی از جاذب ها تحت عملیات واجذب قرار داده شد، نتایج نشان دادند که بازده واجذب تا ۸۰ روز تغییر چندانی ندارد ولی بعد از آن دچار افت می شود. خلاصه

کالیت یک‌بار مصرف هستند و اکثر جاذب‌های رایج تکرار پذیری پایینی دارند. به دلیل آن که در تمامی مراحل، زمان جذب و واجذب یکسان در نظر گرفته شده است و بیشترین آسیب احتمالی به جاذب در مرحله واجذب و بر اثر حرارت دارد می‌شود، لذا برای محاسبه تکرار پذیری استفاده از جاذب و برای سهولت و افزایش دقت کار در انتهای پروژه ۵۸ مرتبه و در هر مرحله ۱ میکرو گرم جیوه به روی جاذب نشانده شد که بازده جاذب هیچ گونه تغییر محسوسی نداشت ولی پس از آن به دلیل حرارت زیاد کارایی جاذب کاهش یافت.

بحث

بر طبق استانداردهای بین المللی میزان جاذب مورد استفاده در هاپ کالیت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر است و سرعت نمونه برداری ۱۵۰ تا ۲۵۰ میلی لیتر بر دقیقه می باشد. این در حالی است که میزان جاذب استفاده شده در تحقیق حاضر، ۲۰ میلی گرم و سرعت نمونه برداری ۴۰۰ میلی لیتر بر دقیقه است. مدت زمان پایداری نمونه در هاپ کالیت ۳۰ روز می باشد، مراحل واجذب آن به صورت شیمیایی و چند مرحله ای است و هر جاذب تنها یکبار قابلیت استفاده دارد. ولی در این مطالعه پایداری نمونه تا ۸۰ روز مستند شده است و پیش بینی می شود در دمای اتاق تا مدت نامحدودی پایدار بماند. در عین حال واجذب آن به صورت حرارتی و طی یک مرحله انجام پذیر می باشد. از بزرگ‌ترین مزایای جاذب طراحی شده تکرار پذیری روش است که به لحاظ اقتصادی بسیار مقرون به صرفه می‌باشد (OSHA, 1998; NIOSH, 1994). در مقایسه با جاذب‌های نانوی دیگر مانند پالادیوم، مس و تیتانیم از بهره‌وری بیشتری برخوردار است و مقدار به کار رفته به مراتب کمتر است و در مقایسه

با جاذب‌های کربنی از ظرفیت و تکرار پذیری بیشتری برخوردار می‌باشد. در مطالعه کایا (Caia) نمونه برداری و آنالیز بخارات جیوه از هوای محیط به کمک کروماتوگرافی گازی و اسپکتروسکوپی جرمی انجام شد. در این مطالعه از سیمی از جنس طلا که در سوزن پر شده بود استفاده گردید. این روش بر خلاف روش‌های سنتی که بر اساس جذب روی فاز ساکن جامد است، وابسته به تشکیل آمالگام طلا و جیوه می‌باشد. جیوه به دام افتاده توسط آمالگام طلا، به صورت حرارتی در یک پورت تزریق داغ یک کروماتوگرافی گازی واجذب می شود و جیوه واجذب شده به وسیله دستگاه اسپکترومتری جرمی جفت شده تعیین مقدار می‌گردد. نمونه‌ها در این روش ۴ برابر تغلیظ می‌شوند. اگرچه بازده این روش بالاست ولی استفاده هم‌زمان از دو دستگاه کروماتوگرافی و اسپکترومتری جرمی یک عامل محدود کننده دستگاهی است. ضمناً در این مطالعه صحبتی از تکرار پذیری روش نشده است و نشان دهنده آن است که احتمالاً تکرار پذیری استفاده پایین است، ولی میزان تکرار پذیری در این مطالعه ۵۸ مرتبه و میزان تغلیظ جیوه در این جاذب ۲۳۰۰ برابر می‌باشد (Caia, et al., 2008). در مطالعه موسوی وهمکاران از نانو الیاف نقره برای جذب جیوه استفاده گردید و همچنین گل بابایی و همکارانش در دانشگاه تهران از نانو لوله‌های کربنی تک‌دیواره و چند دیواره برای جذب و حذف بخارات جیوه استفاده نمودند (Zavvar Mousavi, et al., 2010). در مطالعه پی (Pei) و همکارانش در خصوص تعیین عناصر جزئی کمیاب خاکی به وسیله اسپکتروفتومتری نشر اتمی با پلاسمای جفت شده بعد از تغلیظ سازی با کربن، نانوتیوب‌های چند جداره مورد بررسی قرار گرفت.

نقره قابلیت بسیار خوبی برای نمونه برداری از مقادیر جیوه داشته و بر خلاف هاپ کالیت، قابلیت تکرار پذیری بالایی دارد. از دیگر خصوصیات منحصر به فرد این فاز ساکن، واجذب حرارتی و زمان ماندگاری طولانی جیوه در آن است. صحت ودقت جاذب در نمونه برداری بسیار خوب است. از این جاذب می توان برای حذف بخارات جیوه در محیط های صنعتی و غیر صنعتی استفاده نمود.

تقدیر و تشکر

هزینه های این طرح و نیز تهیه مواد مورد نیاز این مطالعه از سوی پژوهشکده سلامت صنعت نفت فراهم گردیده است، لذا از همکاری صمیمانه این عزیزان کمال تشکر را دارم.

منابع

- Caia, J., Ouyang, G., Gong, Y., Pawliszyn, J., 2008, Simultaneous sampling and analysis for vapor mercury in ambient air using needle trap coupled with gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1213 , p. 19–24
- Chuangang, Y., Chunmao, H., 2012, The progress of silver nanoparticles in the antibacterial mechanism, clinical application and cytotoxicity, Springer Science+Business Media B.V.
- Das, K., Khan, M., Guha, A., Das A., Mandal A., 2012, Silver-nanobiohybride material: synthesis, characterization and application in water purification, *OhioLINK Journal Article Locator*, 124, p. 495-499.
- David, b., Aeschliman, A., Glenn, A., 1999, collection and thermal evolution behaviours of different mercury species captured with gold.

در خصوص ثبات و پتانسیل احیای مجدد ستون مشخص شد که این ستون می تواند بعد از احیاء شدن به ترتیب با ۱۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۱ مولار و ۲۰ میلی لیتر آب دی یونیزه تا ۵۰ سیکل جذب - شستشو بدون کاهش آشکاری در بازجذب یون ها استفاده شود، ولی در مطالعه حاضر واجذب تک مرحله ای و از نوع حرارتی است و تا ۵۸ مرتبه قابل تکرار می باشد (Pei and Guo, 2005).

در مطالعه مالیوبا (Malyuba) از کامپوزیت $(FS) Fe_2O_3-SiO_2$ با حجم بالای حفرات برای جذب جیوه استفاده گردید. گستره دمایی موثر برای حذف جیوه عنصری ۸۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی گراد می باشد، دمای بهینه ۳۵۰ درجه است، سیستم جذب جیوه درون یک راکتور است و به طریقه واکنش شیمیایی جیوه را جذب می کند. اگرچه این سیستم به لحاظ تکنولوژی پیشرفته است ولی این پیشرفته بودن باعث راه اندازی مشکل و کاربرد سخت آن می شود و تنها در موارد محدود و آزمایشگاهی قابل استفاده است. ولی در مطالعه حاضر آزمایش در دمای اتاق و تنها با استفاده از دستگاه جذب اتمی قابل انجام می باشد (Malyuba and Pinto, 2005). در مطالعه آقای گرانی و همکارانش نیز نسبت وزنی کربن به جیوه ۳۰۰۰ به ۱ (۳۳۳ میکرو گرم جیوه به ازای هر گرم جاذب) تا ۱۰۰۰۰۰ به ۱ (۱۰ میکرو گرم به ازای هر گرم جاذب) گزارش شده است. تعداد احیاء مجدد جاذب های کربن فعال را برای حذف جیوه تادفعات محدود و کمی گزارش کرده اند ولی نسبت وزن به حجم جاذب به جیوه در این مطالعه ۸۰۰ به ۱ است (Granite, *et al.*, 1998; Kandah and Meunier, 2007).

نتیجه گیری

فاز ساکن ساخته شده از جنس نانوذرات

- termination of Hg in Water and Wastewater Samples by CV_AAS Following On_Line Pre-concentration with Silver Trap. *Journal of Analytical Chemistry*, 65 (9), p. 935-939
- NIOSH Manual of analytical methods. 1994, U.S. department of health and human services, NIOSH Publication NO,(4th ed), p. 94-113.
- Norby, J., 1991, Why is mercury liquid? Or, why do relativistic effects not get into chemistry textbooks?, *Journal of Chemical Education*, 68(2), p. 110
- OSHA Manual of analytical methods, 1998 OSHA Methods Evaluation Branch, OSHA Salt Lake City, Utah NO.
- Pei, L., Guo, Li., 2005 Determination of trace rare earth elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after preconcentration with multiwalled carbon nanotubes. *Spectrochimica Acta Part B*, 60, p. 125-129
- Satoh, H., 2000, Occupational and Environmental Toxicology of Mercury and Its Compound. *Industrial Health*, 38, 153-164.
- Stebounova, L., Adamcakova, D., Sung, J., 2011, Nanosilver induces minimal lung toxicity or inflammation in subacute murine inhalation model. *Particle and Fibre Toxicology*, 8(5), p.1-12.
- Zavvar Mousavi, H., Asghari, A., Shir Khanloo, H., 2010, Determination of Hg in Water and Wastewater Samples by CV_AAS Following On_Line Preconcentration with Silver Trap, *Journal of Analytical Chemistry*, 65 (9), p. 935-939
- Zhou L, Zhang X, Yang H, Peng B. 2009., Adsorption and Ability to Carry Catalysts of Carbon Nanotubes for Destructing Dioxins, *Recent Patents on Materials Science*, 2(3), p. 226-231.
- Earth and environmental science & technology, 33(13), p. 2278-2283
- Gochfeld, M., 2003, Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56(1), p. 174-179.
- Golbabai, F., Ebrahimi, A., Shir Khanloo, H., Baneshi, M.R., Faghihi Zarandi, A., Kian, M.J., 2013, Performance comparison survey of multi-walled and single-walled carbon nanotubes for adsorption and desorption of Mercury Vapors in air, *Iran occupational health*, accepted jun 2013, published 2014.
- Granite, E., Pennline, H., Hargis, R., 1998, Sorbents for mercury removal from flue gas, U.S. Department of Energy Federal Energy Technology Center, P.O. Box 10940/ Pittsburgh, PA 15236-0940.
- Guzzi G., Grandi M., Cattaneo C., 2006, Dental amalgam and mercury levels in autopsy tissues: food for thought. *American journal of forensic medicine and pathology*, 27, p.42-45.
- <http://www.nanoclub.ir/index.php/articles/show/109>
- Kandah, M., Meunier, J., 2007, Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes, *journal of hazardous materials*, 146(1-2), p. 283-288.
- Malyuba, A., Pinto, G., 2005, Synthesis and characterization of a nano-structured sorbent for the direct removal of mercury vapor from flue gases by chelation, *Chemical Engineering Science*, 60, p. 1901-1910.
- Moaddab S, Ahari H, Shahabzade D., 2011, Toxicity study of nanosilver on osteoblast cancer cell line. *Int Nano Lett*, 1(1), p.11-16.
- Mousavi, H., Asghari, A., Shir Khanloo, H., 2010, De-

Using silver nano particles for sampling of toxic mercury vapors from industrial air sample

M. Osanloo¹; H. Shirkhanloo^{2*}; O. Qorban Dadrass³

¹ MSc of Medical Nano Technology, Islamic azad university of pharmaceutical sciences (IAUPS), Tehran

² Assistant Professor of Iranian Petroleum Industry Occupational and Environmental Health Research Center (PIOEHRC), Petroleum Industry Health Research Institute (PIHRI), Tehran

³ Assistant Professor of Medical chemistry of Islamic azad university of pharmaceutical sciences (IAUPS), Tehran

Abstract

Introduction: Mercury is one of the toxic metals that damages the nervous system and kidneys. Therefore, monitoring of mercury vapors in the environments is essential.

Material and Method: A new adsorbent was made from silver nanoparticles on a bed of quartz. The nano-adsorbent was capable for sampling of the trace amounts of mercury vapor from air. In this study, the required mercury vapor was generate by hydride generation atomic absorption spectrometry and the necessary analysis was performed by cold vapor atomic absorption spectrometry.

Results: Mercury vapors in the Stationary phase, were concentrated as much as 2300 times (Atomic absorption detection limit was 1.15 microgram per liter of air). Thus by this stationary phase, the trace amounts of mercury vapors can be detected up to 0.5 nano gram per liter of air. The detected value of the presented method is 200 times lower than the occupational safety and health administration (OSHA) standards for mercury vapors. Heater accessory at the temperature of 245 °C was used for thermal desorption of mercury from nano silver adsorbent. Optimal time of desorption was obtained 150 seconds and the Repeatability of the method was 58 times. The mercury vapors absorbed on nano silver adsorbent could be maintained at 80 days at the room temperature (25 °C).

Conclusion: The presented adsorbent is very useful for sampling of the trace amounts of mercury vapors from air. Moreover, it can be regenerated easily is suitable or sampling at 25 to 70 °C. Due to oxidation of silver and reduction in uptake of nanoparticles, oven temperature of 245 °C is used for the recovery of metallic silver. Low amount of adsorbent, high absorbency, high repeatability for sampling, low cost and high accuracy are of the advantages of the presented method.

Key words: Mercury vapors, Silver nanoparticles, Sampling, Thermal desorption, Atomic Absorption spectrometry

* Corresponding Author Email: shirkhanloo@yahoo.ca