

پیش تغلیظ و استخراج کاتیون‌های مس، سرب و آهن بر روی جاذب کربن فعال اصلاح شده با روش استخراج فاز جامد تجزیه‌ای و جداسازی و اندازه‌گیری بوسیله دستگاه

اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای

مریم رجبی^{۱*}، سمیه ارغوانی بیدختی^۱، علیرضا اصغری^۱، مهراورنگ قایدی^۲

^۱دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان ۳۶۳-۳۵۱۹۵، ایران

^۲گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۳/۷

تاریخ تصحیح: ۹۳/۰۲/۲۱

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۲/۲۵

چکیده:

در این مقاله، از کربن فعال اصلاح شده با لیگاند N_4N - بیس (۵- برموسالیسیلیدین) ۲،۲-دی‌متیل-۱،۳-پروپان دی آمین به عنوان استخراج‌کننده فاز جامد، برای پیش تغلیظ همزمان عناصر مس، سرب و آهن با روش اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله‌ای استفاده شده است. شرایط آزمایشگاهی برای جذب موثر مقادیر کم یون‌های مس، سرب و آهن با استفاده از روش‌های ناپیوسته و ستونی بهینه شدند. مقدار pH بهینه برای جداسازی یون‌های فلزی بطور همزمان بر سطح جاذب برابر با ۵ بود و یون‌های فلزی جذب شده بطور کامل با استفاده از ۶ میلی‌لیتر از نیتریک اسید ۴ مولار شسته شدند. اغلب یون‌های مزاحم، مزاحمتی برای جداسازی و اندازه‌گیری یون‌های فلزی موردنظر نداشتند. حدتشخیص روش به ترتیب ۱/۴۷، ۳/۱۰ و ۲/۶۵ میکروگرم بر لیتر برای مس، سرب و آهن به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی روش کمتر از ۴٪ محاسبه شد. این روش با موفقیت برای پیش تغلیظ مقادیر کم مس، سرب و آهن در نمونه‌های طبیعی و خاص با نتایج قابل قبولی به کار رفت.

واژگان کلیدی: استخراج فاز جامد، کربن فعال، لیگاند N_4N - بیس (۵- برموسالیسیلیدین) ۲،۲-دی‌متیل-۱،۳-پروپان دی آمین، اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله‌ای

۱- مقدمه

فلزات سنگین در یک مقیاس وسیع، از منابع طبیعی و انسان وارد محیط زیست می‌شوند. میزان ورود این فلزات به داخل محیط زیست، متجاوز از میزانی است که به وسیله فرآیندهای طبیعی برداشت می‌شوند که این موضوع تهدیدی جدی برای سلامت

* نویسنده مسوول: دانشیار دانشگاه سمنان، ایمیل: mrajabi@semnan.ac.ir

انسان و سایر موجودات زنده به شمار می‌رود [۱]. این فلزات تجزیه ناپذیرند و در محیط تجمع می‌یابند [۲]. بنابراین ارائه راهکارهایی در جهت حذف آنها ضروری می‌باشد. استخراج یکی از مهم‌ترین روش‌های جداسازی می‌باشد. عمل استخراج در اندازه‌گیری و تعیین مقادیر کم گونه‌ها در راستای پیش‌تغلیظ آنها صورت می‌گیرد زیرا با وجود دستگاه‌های پیشرفته برای اندازه‌گیری غلظت گونه‌ها در نمونه‌های حقیقی به دلیل پایین بودن غلظت گونه‌ها و وجود بافت شیمیایی پیچیده در نمونه‌های حقیقی، اندازه‌گیری مستقیم آنها تقریباً غیر ممکن و یا همراه با خطا می‌باشد [۳-۶]. بنابراین عمل پیش‌تغلیظ و پیش‌آماده‌سازی از مهم‌ترین مراحل یک روش تجزیه‌ای محسوب می‌شود [۷]. استخراج فاز جامد یک تکنیک آماده‌سازی نمونه است که در آن آنالیت‌ها از محلول نمونه توسط فاز جامد تغلیظ و خالص می‌شود. این روش به دلیل داشتن مزایایی چون نیاز به مقادیر کمتر مواد شیمیایی به ویژه حلال‌های آلی مضر، تکرارپذیری بالا، هزینه کم، امکان کوپل شدن آنها با روش‌های مختلف دستگاهی، گزینش پذیری بالا برای جداسازی و پیش‌تغلیظ گونه‌های مختلف معدنی و آلی و همچنین جمع‌آوری کاملتر یون‌های فلزی با ستون‌های استخراج فاز جامد نسبت به استخراج مایع-مایع به طور موفقیت آمیزی مورد استفاده قرار گرفته است [۸-۱۰].

کربن فعال یک جامد بی‌شکل، میکروکریستالین و غیرگرافیتی است که با دارا بودن امتیازاتی از قبیل پایداری گرمایی بالا، پایداری زیاد در مقابل نور، ساختمان متخلخل و محکم، پایداری مکانیکی بالا، نسبت سطح به حجم زیاد و دست‌یابی به خلوص بالا دارای ظرفیت بالایی برای جذب گونه‌های مختلف می‌باشد که آن را برای جداسازی یون‌ها و گونه‌های آلی از محیط آبی مناسب می‌نماید [۱۱-۱۳].

در کار تحقیقاتی حاضر از روش استخراج فاز جامد تجزیه‌ای برای پیش‌تغلیظ، جداسازی و استخراج کاتیون‌های مس، سرب و آهن و اندازه‌گیری آنها با روش جذب اتمی شعله‌ای استفاده شد. فاکتورهای موثر بر کارایی استخراج از قبیل pH، مقدار جاذب، نوع و غلظت اسید شوینده، حجم اسید، سرعت عبور نمونه و حلال شوینده و حجم نمونه با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله بررسی و بهینه شدند. اثر مزاحمت سایر یون‌ها و پارامترهای تجزیه‌ای، سینتیکی و ترمودینامیکی نیز محاسبه شد. این روش به طور موثر برای نمونه‌های حقیقی از جمله آب‌های طبیعی و نمونه‌های گیاهی مثل گیاه کلم به کار برده شد.

۲- بخش تجربی:

۲-۱- مواد و دستگاهها:

برای تهیه‌ی محلول‌های 1000 mgL^{-1} کاتیون‌های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} به ترتیب از نمک‌های $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ و $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ خریداری شده از شرکت مرک استفاده شد. سایر محلول‌های مورد نیاز با رقیق‌سازی مکرر

محلول اولیه با آب مقطر یون‌زدایی شده به صورت روزانه تهیه گردیدند. همچنین محلول 1000 mgL^{-1} یون‌های مورد استفاده در مرحله بررسی مزاحمت‌ها با حل نمودن مقادیر مناسب از نمک آنها در آب مقطر یون‌زدایی شده تهیه گردیدند. بافر استاتی با خنثی‌سازی استیک‌اسید 1 molL^{-1} توسط سدیم‌هیدروکسید تا رسیدن به $\text{pH} = 5$ تهیه شد. عامل کمپلکس‌دهنده‌ی باز شیف N_3N - بیس (۵- برمو سالیلیدن) ۲،۲- دی متیل ۱،۳ پروپان دی آمین با استفاده از مراجع تهیه شد. سایر محلول‌های مورد استفاده از جمله استون و اسیدها شامل نیتریک‌اسید، استیک‌اسید، سولفوریک‌اسید، فسفریک‌اسید و هیدروکلریک‌اسید دارای درجه تجزیه‌ای مناسب و خریداری شده از شرکت مرک بودند. همچنین در کلیه‌ی آزمایشات از آب دوبار یون‌زدایی شده استفاده شد. در این تحقیق دستگاه اسپکتروفتومتر جذباتمی شعله‌ای ساخت شرکت Shimadzu مدل AA-680 جهت اندازه‌گیری غلظت کاتیون‌های موردنظر در مرحله‌ی بهینه‌سازی پارامترها استفاده گردید. دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Visible ساخت شرکت Shimadzu مدل UV-1650 PC جهت به دست آوردن طیف الکترونی لیگاند و کمپلکس‌ها برای انتخاب بهترین طول موج و اندازه‌گیری جذب لیگاند جهت بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر تهیه کربن‌فعال اصلاح شده با لیگاند استفاده گردید. پمپ پرستالتیک مدل LAMBDA CZ s.r.o جهت عبور محلول نمونه از ستون حاوی جاذب استفاده گردید. جهت اندازه‌گیری pH محلول‌ها از دستگاه pH متر دیجیتال ساخت شرکت BEL ایتالیا مدل PHS-3BW استفاده گردید. ستون تفلونی به طول ۵۰ mm و قطر داخلی ۷ mm به عنوان فرمت SPE جهت قرارگرفتن جاذب استفاده شد. جهت مش‌بندی ذرات کربن‌فعال گرانوله پس از خردکردن از الک با مش ۲۴ و ۶۰ استفاده گردید.

۲-۲- آماده‌سازی جاذب

برای دستیابی به حداکثر بازیابی به روش بهینه‌سازی اثر پارامترهای مختلف موثر بر راندمان جذب لیگاند بر روی کربن فعال از قبیل pH، مقدار لیگاند و مدت زمان هم‌زدن به روش ناپیوسته بهینه گردید. به منظور بررسی اثر pH، یکسری محلول‌های مشابه در حجم ۲۵ mL و غلظت $10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ لیگاند در محدوده‌ی pH بین ۱۱-۲ با استفاده از محلول‌های سود و هیدروکلریک اسید رقیق تهیه شد و جذب محلول‌ها در طول موج ماکزیمم لیگاند (۳۲۹ nm) با دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. پس از افزودن ۰/۱ g کربن فعال به محلول‌ها و گذشت ۵ ساعت از هم خوردن، محلول‌ها صاف شده و جذب محلول زیرصافی در طول موج ماکزیمم لیگاند توسط دستگاه UV-Vis اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که pH تأثیری بر جذب لیگاند بر سطح کربن فعال نداشته و در تمامی محدوده‌ی pH، جذب تقریباً یکسان می‌باشد. سپس برای بررسی اثر غلظت لیگاند، در یک سری آزمایش مشابه ۲۵ mL محلول لیگاند با میلی‌گرم‌های مختلف به ۰/۵ گرم کربن فعال افزوده شد. پس از گذشت ۵ ساعت از هم خوردن محلول‌ها، جذب محلول قرائت گردید. از نتایج به دست آمده می‌توان دریافت که ۳۰ mg از لیگاند به ازای ۰/۵ g از کربن فعال مناسب بوده و

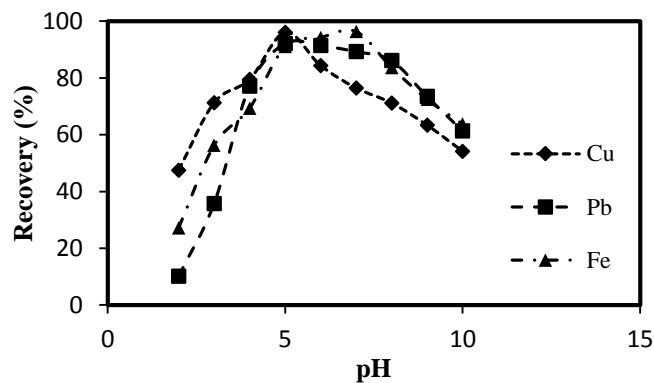
در مقادیر بالاتر از ۳۰ mg نمی‌تواند به طور کامل بر سطح کربن فعال جذب شود. همچنین برای تعیین زمان تماس کربن فعال با لیگاند، جذب محلول حاوی ۳۰ mg لیگاند به ازای ۰/۵ گرم از کربن فعال در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری شد. با توجه به نتایج بررسی شده، با افزایش زمان تماس، میزان و درصد جذب افزایش یافته و پس از ۲ ساعت تعادل برقرار می‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده از بهینه‌سازی ۳ پارامتر فوق، مقدار ۳۰ میلی‌گرم از لیگاند در ۲۵ mL اتانول حل شد و در تماس با ۰/۵ g کربن فعال به مدت ۲ ساعت هم زده شد تا لیگاند به طور کامل بر سطح کربن فعال جذب شود. پس از صاف نمودن و شستشو و خشک شدن درون آون به عنوان فاز جامد، برای پرکردن ستون مورد استفاده قرار گرفت.

۳- بحث و نتیجه گیری:

جهت دستیابی به شرایط بهینه در روش استخراج فاز جامد تجزیه‌ای با استفاده از جاذب کربن فعال اصلاح شده برای تشکیل کمپلکس‌های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} ، پارامترهای موثر بر این فرایند که شامل عواملی چون pH محلول، مقدار جاذب، نوع و غلظت عامل شوینده، حجم شوینده، حجم نمونه و اثر مزاحمت سایر یون‌ها می‌باشد، مورد بررسی قرار گرفت. همچنین اثر پارامترهای تجزیه‌ای، سینتیکی و ترمودینامیکی نیز محاسبه شد.

۳-۱- بررسی اثر pH

در مطالعات استخراج فاز جامد، pH نقش مهمی را در تشکیل کمپلکس کاتیون‌های فلزی، پایداری و استخراج کاتیون‌ها ایفا می‌کند. همچنین به دلیل حضور گروه‌های هیدروکسی و اتم‌های نیتروژن در ساختار لیگاند مورد نظر، توانایی تشکیل کمپلکس بین لیگاند با یون‌های مذکور وابستگی شدیدی به pH دارد. ۵۰ mL محلول حاوی $0.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ از یون‌های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} در گستره pH بین ۱۱-۲ از ستون حاوی ۰/۵ g کربن فعال اصلاح‌شده با ۳۰ mg از لیگاند با سرعت $2/5 \text{ mL min}^{-1}$ عبور داده شد. سپس یون‌های بازدارنده با عبور ۵ mL محلول نیتریک‌اسید 3 mol L^{-1} با سرعت 1 mL min^{-1} شسته شد و مقادیر جذب با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و درصد بازیابی محاسبه و نتایج در شکل ۳-۱ ارائه شده است. برای تنظیم pH نمونه‌های مورد نظر از محلول‌های سود و هیدروکلریک اسید رقیق استفاده گردید. با توجه به شکل ۳-۱ مشخص می‌شود که درصد بازیابی برای هر سه یون فلزی در $\text{pH} = 5$ حداکثر می‌باشد. نامناسب بودن pH های کمتر از ۵ برای استخراج یون‌های فلزی مورد نظر به رقابت بین یون هیدرونیوم و یون‌های فلزی ارتباط دارد. همچنین در pH های بالاتر از ۵ به دلیل تشکیل رسوب هیدروکسیدهای فلزی درصد بازیابی کاهش می‌یابد.

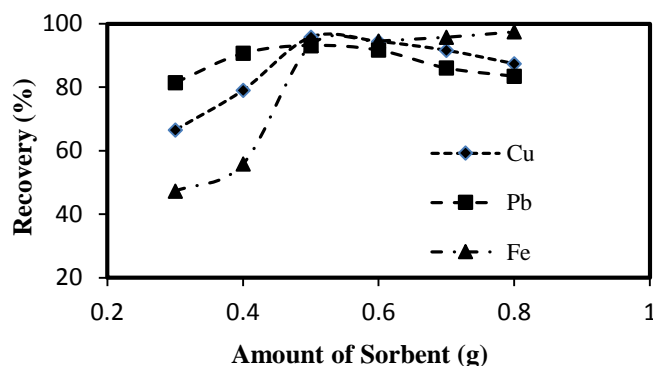


شکل ۳-۱: اثر pH بر بازیابی استخراج یون های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+}

شرایط: 50 mL محلول $0.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ یون های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} ؛ فاز جامد، 0.5 g کربن فعال اصلاح شده با 30 mg لیگاند؛ محلول شوینده، 5 mL نیتریک اسید 3 mol L^{-1} ؛ سرعت عبور نمونه، $2/5 \text{ mL min}^{-1}$ ؛ سرعت عبور شوینده، 1 mL min^{-1} .

۳-۲- اثر مقدار کربن فعال

مقدار فاز جامد پرکننده ستون پارامتر مهمی بوده و بهینه کردن آن لازم و ضروری است. برای تعیین مقدار بهینه کربن فعال، 50 mL محلول $0.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ یون های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} از ستون های حاوی مقادیر مختلف کربن فعال اصلاح شده با سرعت عبور $2/5 \text{ mL min}^{-1}$ عبور داده شد تا جذب یون های مورد نظر بر سطح کربن فعال اصلاح شده صورت گیرد. سپس یون های بازدارنده با عبور 5 mL محلول نیتریک اسید 3 mol L^{-1} به عنوان عامل شوینده از ستون با سرعت عبور 1 mL min^{-1} شسته شد و مقادیر جذب با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری و درصد بازیابی محاسبه و نتایج در شکل ۳-۲ ارائه شده است. با توجه به شکل ۳-۲، با افزایش مقدار فاز جامد تا 0.5 g ، درصد بازیابی افزایش و پس از آن تأثیر چندانی بر بازیابی یون های مورد نظر ندارد.

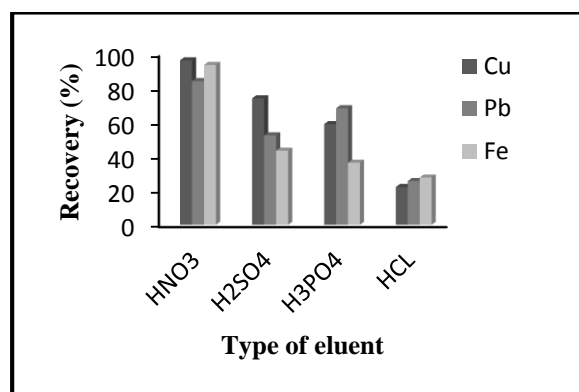


شکل ۳-۲: اثر مقدار کربن فعال بر روی بازیابی استخراج یون های مس، سرب و آهن

شرایط: 50 mL محلول $0.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ یون های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} در $\text{pH} = 5$ ؛ فاز جامد، مقادیر متفاوت کربن فعال؛ محلول شوینده، 5 mL نیتریک اسید 3 mol L^{-1} ؛ سرعت عبور نمونه، $2/5 \text{ mL min}^{-1}$ ؛ سرعت عبور شوینده، 1 mL min^{-1} .

۳-۳- اثر نوع، غلظت و حجم حلال شوینده

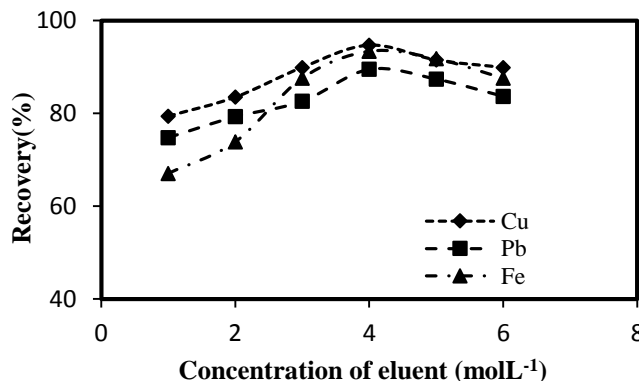
حلال شوینده باید توانایی واجذب نمودن آنالیت‌ها از سطح جاذب را داشته و بر ساختار گونه‌ها اثر مخربی نگذارد. همچنین تکرارپذیری، صحت و دقت روش را می‌توان با شویش مناسب آنالیت‌های بازدارنده از ستون تعیین کرد. برای انتخاب بهترین نوع شوینده ۵۰ mL از محلول $0.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ از یون‌های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} در $\text{pH}=5$ با سرعت $2/5 \text{ mL min}^{-1}$ از ستون حاوی 0.5 g کربن فعال اصلاح شده با 30 mg با لیگاند عبور داده شد. سپس یون‌ها با 5 mL از محلول 3 mol L^{-1} اسیدهای مختلف با سرعت عبور 1 mL min^{-1} شسته شد و با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و درصد بازیابی محاسبه گردید و نتایج در شکل ۳-۳ ارائه شده است. با بررسی شکل ۳-۳ می‌توان دریافت که با استفاده از نیتریک‌اسید به عنوان حلال شوینده به بالاترین درصد بازیابی دست خواهیم یافت. کاهش درصد بازیابی یون‌های فلزی با سایر اسیدها را می‌توان به تشکیل رسوب حاصل از یون‌های فلزی با بنیان آنیونی موجود در ساختار اسیدها نسبت داد.



شکل ۳-۳: اثر نوع اسید شوینده ستون بر بازیابی یون‌های مس، سرب و آهن

شرایط: 50 mL محلول $0.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ یون‌های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} در $\text{pH}=5$ ؛ فاز جامد، 0.5 g کربن فعال با 30 mg لیگاند؛ محلول شوینده، 5 mL اسیدهای مختلف 3 mol L^{-1} ؛ سرعت عبور نمونه، $2/5 \text{ mL min}^{-1}$ ؛ سرعت عبور شوینده، 1 mL min^{-1} .

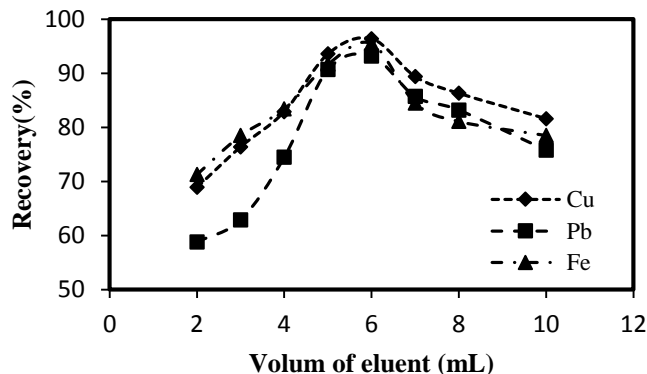
برای تعیین حداقل غلظت نیتریک‌اسید موردنیاز برای شستشوی ستون، یک سری آزمایش مشابه مرحله قبل انجام گرفت. سپس ستون با 5 mL نیتریک‌اسید با غلظت‌های مختلف با سرعت عبور 1 mL min^{-1} برای حلال شوینده، شستشو داده شد و با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و درصد بازیابی محاسبه گردید. با بررسی نتایج شکل ۳-۴ می‌توان دریافت، در غلظت‌های پایین به دلیل کمبودن غلظت اسید موردنیاز برای شویش کامل کاتیون‌های فلزی از سطح ستون بازده بازیابی کاهش یافته و با افزایش غلظت تا 4 mol L^{-1} بازده بازیابی افزایش می‌یابد و پس از آن سبب کاهش در بازیابی یون‌های فلزی می‌گردد.



شکل ۳-۴: اثر غلظت شوینده ستون بر بازیابی یون‌های مس، سرب و روی

شرایط: ۵۰ mL محلول $0.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ یون‌های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} در $\text{pH} = 5$ ؛ فاز جامد، ۰/۵ g کربن فعال اصلاح شده با ۳۰ mg لیگاند؛ محلول شوینده، ۵ mL نیتریک اسید با غلظت‌های متفاوت؛ سرعت عبور نمونه، 2 mL min^{-1} ؛ سرعت عبور شوینده، 1 mL min^{-1} .

حجم حلال شوینده باید حداقل مقدار ممکن باشد تا پیش تغلیظ گونه مورد اندازه‌گیری با ضریب بیشتری صورت گیرد. برای تعیین حداقل حجم نیتریک اسید مورد نیاز برای شستشوی ستون، یکسری آزمایش مشابه مراحل قبلی انجام گرفت. سپس ستون با حجم‌های متفاوت از نیتریک اسید شستشو داده شد و با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. با بررسی شکل ۳-۵ می‌توان دریافت که در مقادیر کمتر از ۶ mL پیوند بین لیگاند و یون‌های فلزی کاملاً شکسته نشده و بازیابی مناسب آنالیت‌ها صورت نمی‌گیرد و در حجم‌های بالاتر از ۶ mL احتمالاً به دلیل کاهش غلظت در حجم‌های بالاتر، درصد بازیابی کاهش می‌یابد. همچنین منجر به کاهش فاکتور تغلیظ می‌گردد.

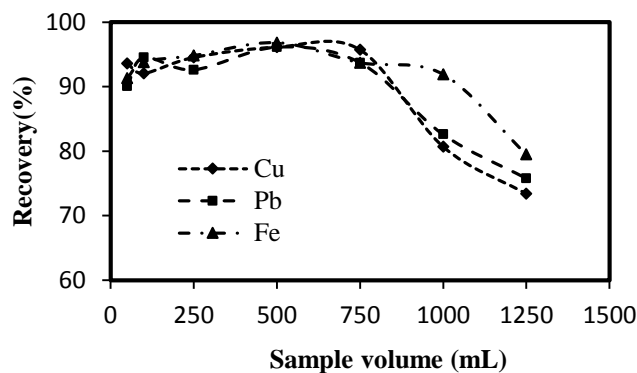


شکل ۳-۵: اثر حجم محلول شوینده بر بازیابی یون‌های مس، سرب و آهن

شرایط: ۵۰ mL محلول $0.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ یون‌های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} در $\text{pH} = 5$ ؛ فاز جامد، ۰/۵ g کربن فعال اصلاح شده با ۳۰ mg لیگاند؛ محلول شوینده، حجم‌های متفاوت نیتریک اسید 4 mol L^{-1} ؛ سرعت عبور نمونه، $2/5 \text{ mL min}^{-1}$ ؛ سرعت عبور شوینده، 1 mL min^{-1} .

۳-۴- اثر حجم محلول و محاسبه فاکتور تغلیظ

برای درک اثر جذب آنالیت در غلظت‌های پایین در حجم‌های زیاد نمونه، حجم‌های متفاوت از محلول نمونه با $10 \mu\text{g}$ نسبت به یون‌های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} از ستون حاوی 0.5 g کربن فعال اصلاح شده با مقدار 30 mg لیگاند در حجم‌های 1250 - 50 با سرعت عبور نمونه 2 mLmin^{-1} عبور داده شد. سپس یون‌های مورد نظر با 6 mL از محلول 4 molL^{-1} نیتریک اسید با سرعت 0.5 mLmin^{-1} شسته شد و با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و درصد بازیابی محاسبه و نتایج در شکل ۳-۶ ارائه شده است. با توجه به نتایج شکل می‌توان دریافت که در حجم‌های پایین‌تر از 1000 mL برای یون Fe^{3+} و حجم 750 mL برای یون‌های Cu^{2+} و Pb^{2+} درصد بازیابی تغییر چندانی نکرد. از طرفی دیگر یون‌های بازدارنده با 6 mL محلول 4 molL^{-1} نیتریک اسید شوی و بازدارنده گردید. بنابراین می‌توان فاکتور تغلیظ را برای یون‌های مورد نظر محاسبه نمود که منجر به فاکتور تغلیظ 125 برای یون‌های Cu^{2+} و Pb^{2+} و $166/6$ برای یون Fe^{3+} شد.



شکل ۳-۶: اثر حجم محلول عبوری بر روی بازیابی یون‌ها

شرایط: $10 \mu\text{g}$ یون‌های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} در $\text{pH} = 5$ ؛ فاز جامد، 0.5 g کربن فعال با 30 mg لیگاند؛ محلول شوینده، 6 mL نیتریک اسید 4 molL^{-1} ؛ سرعت عبور نمونه، 2 mLmin^{-1} ؛ سرعت عبور شوینده، 0.5 mLmin^{-1} .

۳-۵- بررسی اثر مزاحمت سایر یون‌ها

پس از بدست آوردن شرایط بهینه، میزان مزاحمت ایجاد شده در اثر حضور سایر کاتیون‌ها با توانایی تشکیل کمپلکس با لیگاند، مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور در شرایط بهینه، 50 mL محلول $0.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ یون‌های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} در نسبت‌های مختلف یون‌های مزاحم در $\text{pH} = 5$ و با سرعت عبور 2 mLmin^{-1} از ستون در شرایط بهینه عبور داده شد. یون‌های بازدارنده با 6 mL نیتریک اسید 4 molL^{-1} شسته و به روش جذب اتمی تعیین مقدار گردید. در صورت مزاحم بودن، به محلول بالا سایر مقادیر (10 ، 25 ، 50 ، 100 ، 250 ، 500 و 750 و 1000 برابر) از یون مزاحم اضافه شد و بازیابی در حضور یون مزاحم محاسبه گردید. در این بررسی یون مزاحم به یونی گفته می‌شود که باعث تغییری بیش از $5\% \pm$ در استخراج آنالیت شود. بنابراین

اگر میزان یون‌های استخراج شده در این محدوده قرار می‌گرفت یون خارجی مزاحم در نظر گرفته نمی‌شد، در غیر آن صورت آن قدر از غلظت مزاحم کم می‌گردید تا میزان یون‌های استخراج شده در محدوده ذکر شده قرار گیرد. نتایج این بررسی در جدول ۱-۳ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که یون‌های مورد بررسی تا مقادیر زیاد بر روی جذب و بازیابی یون‌های مورد اندازه‌گیری اثر قابل ملاحظه‌ای ندارند.

جدول ۱-۳: بررسی تأثیر حضور سایر یون‌ها بر بازده استخراج یون‌های مورد بررسی

شرایط: ۵۰ mL محلول $0.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ یون‌های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} در $\text{pH} = 5$ در مقادیر ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ و ۷۵۰ و ۱۰۰۰ برابر یون‌های مزاحم؛ فاز جامد، ۰/۵ g کربن فعال اصلاح شده با ۳۰ mg لیگاند؛ محلول شوینده، ۶ mL نیتریک اسید 4 mol L^{-1} ؛ سرعت عبور نمونه، 2 mL min^{-1} ؛ سرعت عبور شوینده، 0.5 mL min^{-1} .

یون	حد مجاز غلظت		
	$C_w / C_{\text{یون}}$ کاتیون مربوطه		
	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Fe^{3+}
Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^-	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰
Cd^{2+}	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۷۵۰
Cr^{3+}	۵۰۰	۱۰۰۰	۵۰۰
Zn^{2+}	۵۰۰	۵۰۰	۵۰۰
Al^{3+}	۱۰۰۰	۲۵۰	۲۵۰
Ag^+	۱۰۰۰	۲۵۰	۲۵۰
Sn^{2+}	۲۵	۱۰	۱۰۰۰
F^-	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۷۵۰
I^-	۵۰۰	۵۰۰	۲۵۰
Br^-	۱۰۰۰	۲۵۰	۲۵۰
CH_3COO^-	۱۰۰۰	۷۵۰	۷۵۰
SO_4^{2-}	۱۰۰۰	۲۵۰	۲۵۰
SCN^-	۵۰	۱۰۰	۱۰۰۰
Cu^{2+}	-	۵۰۰	۱۰۰۰
Pb^{2+}	۱۰۰۰	-	۱۰۰۰
Fe^{3+}	۱۰۰۰	۵۰۰	-

۳-۶- محدوده خطی روش

محدوده غلظتی که سیگنال به صورت خطی با افزایش غلظت آنالیت، افزایش می‌یابد، محدوده خطی نامیده می‌شود. برای تعیین دامنه خطی روش استخراج فاز جامد برای یون‌های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} ، ۲۵۰ mL از محلول این یون‌ها با غلظت‌های مختلف در دامنه $0.1-1 \text{ mg L}^{-1}$ از ستون در شرایط بهینه عبور داده شد تا جذب و بازداری این یون‌ها بر روی فاز جامد صورت گیرد و سپس ستون با ۶ mL نیتریک اسید 4 mol L^{-1} شستشو داده شد و مقدار یون‌ها به روش جذب اتمی اندازه‌گیری شد. طبق نتایج بدست آمده، منحنی‌های کالیبراسیون برای مس در محدوده‌ی غلظتی $1-500 \mu\text{g L}^{-1}$ ، برای سرب در محدوده‌ی غلظتی $1-800 \mu\text{g L}^{-1}$ و برای آهن در محدوده‌ی غلظتی $1-700 \mu\text{g L}^{-1}$ ، خطی می‌باشند.

۳-۷- حد تشخیص روش

کمترین غلظتی از نمونه که پاسخ دستگاه به طور معنی داری با سیگنال نمونه شاهد متفاوت باشد حد تشخیص نامیده می شود. برای تعیین حد تشخیص روش، ۸ محلول حاوی ۵۰ mL آب مقطر دوبار تقطیر و یون زدایی شده مطابق روش پیشنهادی مورد استخراج قرار گرفت. سپس سیگنال محلول استخراجی بوسیله دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. به این ترتیب حد تشخیص ۱/۴۷، ۳/۱، ۲/۶۵ میکروگرم بر لیتر به ترتیب برای Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} بدست آمد.

۳-۸- بررسی تکرار پذیری و دقت روش

دقت نشان دهنده میزان تکرار پذیری روش است و به صورت درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD) بیان می شود که تابعی از غلظت نمونه نیز می باشد. برای بررسی تکرار پذیری روش، ۸ محلول ۵۰ mL با غلظت $0.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ از هر یک از کاتیون های مذکور با روش استخراج فاز جامد تجزیه ای مورد بازیابی قرار گرفتند. انحراف استاندارد نسبی برای کاتیون های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} به ترتیب برابر با ۱/۷۲، ۳/۲، ۲/۵۱ بدست آمد.

۳-۹- اندازه گیری کاتیون های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} در نمونه های حقیقی

به منظور بررسی توانایی روش پیشنهادی برای اندازه گیری فلزات سنگین در نمونه های آبی با بافت های متفاوت، این روش برای جداسازی، پیش تغلیظ و اندازه گیری یون های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} در ۵۰ mL از نمونه آب های مختلف و گیاه کلم با اعمال شرایط بهینه به کار رفت. به منظور بررسی صحت روش و مناسب بودن آن از روش افزایش استاندارد استفاده شد و عمل استخراج و بازیابی این کاتیون ها صورت گرفت و به هر یک از این نمونه ها مقادیر مشخص یون های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} اضافه گردید و عمل استخراج و بازیابی یون های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} از این محلول ها صورت گرفت. به این منظور، آب شهر سمنان، آب معدنی دالاهو و آب چاه سمنان، آب زمزم و گیاه کلم به عنوان نمونه حقیقی بررسی شدند. نتایج بررسی صحت روش در نمونه های حقیقی در جداول ۳-۲ تا ۳-۴ نشان داده شده است. همان طور که نتایج نشان می دهد، بافت نمونه ها تأثیر معنی داری بر درصد بازیابی استخراج کاتیون های مس، سرب، آهن ندارند و روش پیشنهادی از کارایی قابل قبولی جهت پیش تغلیظ و استخراج کاتیون های مورد بررسی در نمونه های حقیقی با بافت های متفاوت برخوردار می باشد.

جدول ۳-۳: اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های حقیقی

نمونه	مقدار اضافه شده (میکروگرم بر لیتر)	مقدار اندازه‌گیری شده (میکروگرم بر لیتر)	بازیابی (%)
آب شهر (سمنان)	-	۸/۶۸±۰/۴۰	-
	۴۰	۴۷/۱۰±۰/۴۶	۹۶/۰۵
	۶۰	۶۹/۰۶±۰/۰۵	۱۰۰/۶۳
آب چاه (سمنان)	-	۱۴/۴۰±۰/۶۲۵	-
	۴۰	۵۳/۳۰±۰/۶۶	۹۷/۲۵
	۶۰	۷۵/۵۰±۰/۰۷	۱۰۱/۸۳
آب معدنی (دالاهو)	-	۷/۷۰±۰/۰۹	-
	۴۰	۴۶/۶۰±۰/۰۸	۹۷/۲۵
	۶۰	۶۷/۷۰±۰/۱۲	۱۰۰/۰۰
آب زمزم	-	۲/۷۰±۰/۰۸	-
	۴۰	۴۲/۲۰±۰/۵۶	۹۸/۷۵
	۸۰	۸۵/۴۰±۰/۰۵	۱۰۳/۳۷
گیاه کلم	-	۸/۱۰±۰/۳۶	-
	۲۰	۲۸/۰۳±۰/۳۷	۹۹/۶۵

جدول ۲-۳: اندازه‌گیری مس در نمونه‌های حقیقی

نمونه	مقدار اضافه شده (میکروگرم بر لیتر)	مقدار اندازه‌گیری شده (میکروگرم بر لیتر)	بازیابی (%)
آب شهر (سمنان)	-	۸/۶۸±۰/۴۰	-
	۴۰	۴۷/۱۰±۰/۴۶	۹۶/۰۵
	۶۰	۶۹/۰۶±۰/۰۵	۱۰۰/۶۳
آب چاه (سمنان)	-	۱۴/۴۰±۰/۶۲۵	-
	۴۰	۵۳/۳۰±۰/۶۶	۹۷/۲۵
	۶۰	۷۵/۵۰±۰/۰۷	۱۰۱/۸۳
آب معدنی (دالاهو)	-	۷/۷۰±۰/۰۹	-
	۴۰	۴۶/۶۰±۰/۰۸	۹۷/۲۵
	۶۰	۶۷/۷۰±۰/۱۲	۱۰۰/۰۰
آب زمزم	-	۲/۷۰±۰/۰۸	-
	۴۰	۴۲/۲۰±۰/۵۶	۹۸/۷۵
	۸۰	۸۵/۴۰±۰/۰۵	۱۰۳/۳۷
گیاه کلم	-	۸/۱۰±۰/۳۶	-
	۲۰	۲۸/۰۳±۰/۳۷	۹۹/۶۵

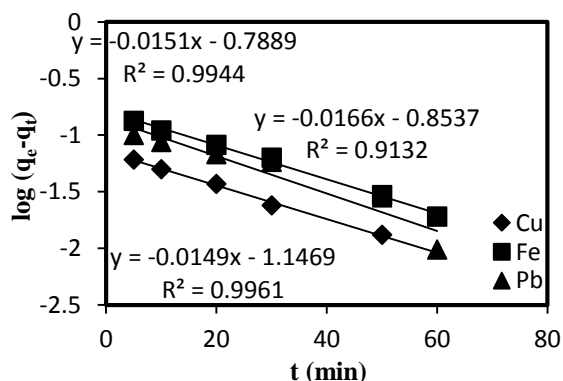
جدول ۳-۴: اندازه‌گیری آهن در نمونه‌های حقیقی

نمونه	مقدار اضافه شده (میکروگرم بر لیتر)	مقدار اندازه‌گیری شده (میکروگرم بر لیتر)	بازیابی (%)
آب شهر (سمنان)	-	۱۰/۹۰±۰/۰۸	-
	۴۰	۵۰/۳۰±۰/۰۴	۹۸/۵۰
	۶۰	۷۱/۵۰±۰/۰۷۳	۱۰۱/۰۰
آب چاه (سمنان)	-	۱۳/۹۰±۰/۰۲۰	-
	۴۰	۵۳/۳۰±۰/۰۴۰	۹۸/۵۰
	۶۰	۷۱/۵۰±۰/۰۷۳	۹۶/۰۰
آب معدنی (دالاهو)	-	۳/۱۰±۰/۰۱۱	-
	۴۰	۴۱/۵۰±۰/۰۱۱	۹۶/۰۰
	۶۰	۶۱/۹۰±۰/۰۲۰	۹۸/۰۰
آب زمزم	-	۵/۳۶±۰/۰۰۹	-
	۴۰	۴۴/۴۰±۰/۰۳۰	۹۷/۵۸
	۸۰	۸۸/۳۰±۰/۰۵۰	۱۰۳/۶۶
گیاه کلم	-	۲/۰۰±۰/۰۰۵	-
	۲۰	۳۹/۶۰±۰/۰۰۶	۹۸/۰۰

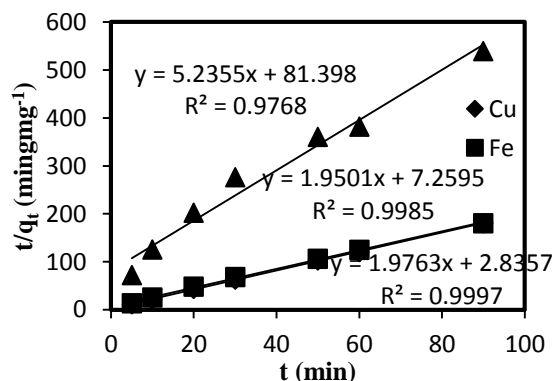
۳-۱۰- سینتیک‌های جذبی

جذب یک فرایند چند مرحله‌ای شامل انتقال مولکول‌های جذب شونده از فاز محلول به سطح جاذب و سپس نفوذ ذرات حل شونده به منافذ درونی می‌باشد. برای مطالعات سینتیکی، مقادیر جذب بدست آمده بر روی $g/0.5$ کربن فعال اصلاح شده با لیگاند در

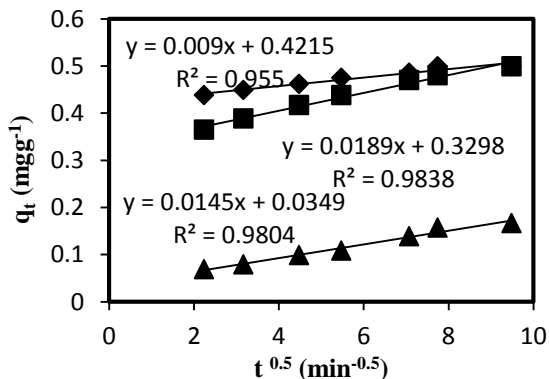
غلظت $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ در حجم 100 mL از یون‌های Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} به طور ناپیوسته در زمان‌های مختلف در مجاورت جاذب در شرایط بهینه سایر متغیرها بررسی شد. از مدل‌های سینتیکی مختلف بر روی داده‌های تجربی در جهت بررسی سرعت فرایند جذب و پتانسیل مرحله تعیین کننده سرعت استفاده شد. مدل‌های سینتیکی درجه اول و درجه دوم در شکل‌های ۳-۷ و ۳-۸ و مدل‌های الویچ و نفوذ درون ذره‌ای در شکل‌های ۳-۹ تا ۳-۱۰ و پارامترهای تجربی این مدل‌ها در جدول ۳-۵ نشان داده شده است. از روی ضریب هم‌بستگی، میزان تبعیت فرایند جذب از هر کدام از معادلات را می‌توان پیش‌بینی کرد. با توجه به اطلاعات به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که جذب بر روی کربن فعال از سینتیک درجه دوم، بعنوان یکی از مراحل کنترل کننده سرعت و توصیف گر مکانیسم انتقال جرم تبعیت می‌کند.



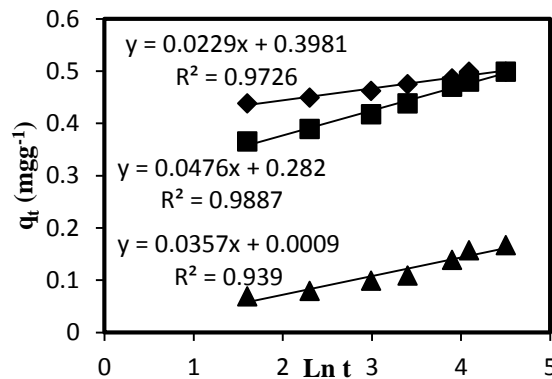
شکل ۳-۷: نمودار سینتیک شبه درجه اول



شکل ۳-۸: نمودار سینتیک شبه درجه دوم



شکل ۳-۹: نمودار سینتیک نفوذ درون ذره ای



شکل ۳-۱۰: نمودار سینتیک مدل الویچ

شرایط: 100 mL محلول $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ یون‌های Fe^{3+} و Pb^{2+} , Cu^{2+} در $\text{pH} = 5$; فاز جامد، 5 g کربن فعال اصلاح شده با 30 mg لیگاند در زمان‌های مختلف.

جدول ۳-۵: داده‌های مربوط به مدل‌های سینتیکی یون‌های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} در $\text{pH} = 5$: فاز جامد، 0.5 g کربن فعال اصلاح شده با 30 mg لیگاند در زمان‌های مختلف.

Model		کاتیون‌های فلزی استخراج شده		
		Cu^{2+}	Pb^{2+}	Fe^{3+}
Pseudo first-order kinetic	k_1	۰/۰۳۲۲	۰/۰۳۶۸	۰/۰۳۴۵
	q_e	۰/۰۷۱۴	۰/۱۴	۰/۱۶۳
	R^2	۰/۹۹۶	۰/۹۱۳	۰/۹۹۴
Pseudo second-order kinetic	k_2	۰/۵۰۶	۰/۳۳۷	۰/۵۲۴
	q_e	۰/۵۰۶	۰/۱۹۱	۰/۵۱۳
	R^2	۰/۹۹۹	۰/۹۷۶	۰/۹۹۸
Intraparticle diffusion	K_{diff}	۰/۰۰۹	۰/۰۱۴	۰/۰۱۸
	C	-۰/۴۲۱	-۰/۰۳۴	-۰/۳۲۹
	R^2	۰/۹۹۵	۰/۹۸۰	۰/۹۸۳
Elovich	β	۴۵/۴۵۴	۲۸/۰۱۱	۲۱/۲۷۶
	α	۱۵۸۰۵۷۴/۸۶	۰/۰۳۶۶	۱۸/۹۶
	R^2	۰/۹۷۲۶	۰/۹۳۹	۰/۹۸۸۷

۳-۱۱- پارامترهای ترمودینامیکی

با بررسی تغییرات میزان جذب بر حسب دما در یک غلظت ثابت از محلول یونهای مورد نظر و در شرایط بهینه سایر متغیرها می‌توان راجع به ماهیت واکنش اظهار نظر کرد. جذب 250 mL محلول $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ یون‌های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} بر سطح کربن فعال در دماهای $15/288$ ، $15/298$ ، $15/308$ و $18/318$ درجه کلون با روش ناپیوسته به مدت 60 min بررسی شد. محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی در جدول ۳-۶ ارائه شده است. همان طور که محاسبات نشان می‌دهد جذب بر سطح کربن فعال اصلاح شده گرمازا بوده و مقدار منفی انرژی آزاد گیبس نشان می‌دهد که فرایند واکنش جذب به طور خود به خودی انجام می‌گیرد.

جدول ۳-۶: پارامترهای ترمودینامیکی یونهای Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Fe^{3+} در $\text{pH} = 5$: فاز جامد، 0.5 g کربن فعال اصلاح شده با 30 mg لیگاند؛ دماهای $288/15$ ، $298/15$ ، $308/15$ و $318/15$ درجه کلون؛ زمان تماس، 60 min .

یون های فلزی	T(°K)	پارامترهای ترمودینامیکی			
		$\Delta H(\text{KJ mol}^{-1})$	$\Delta G(\text{KJ mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	K_c
Cu^{2+}	288/15	-40/955	-9/711	-108/43	57/614
	298/15	-40/955	-8/599	-108/52	32/134
	308/15	-40/955	-7/217	-109/49	17/728
	318/15	-40/955	-6/366	-108/72	11/099
Pb^{2+}	288/15	-67/305	-6/461	-211/15	14/84
	298/15	-67/305	-2/628	-216/9	2/88
	308/15	-67/305	-2/103	-211/59	0/44
	318/15	-67/305	-4/377	-225/31	0/191
Fe^{3+}	288/15	-90/248	-12/54	-269/68	187/68
	298/15	-90/248	-9/296	-271/51	42/538
	308/15	-90/248	-6/401	-272/1	12/16
	318/15	-90/248	-3/975	-271/17	4/496

۴- نتیجه گیری:

روش استخراج فاز جامد تجزیه‌ای با استفاده از جاذب اصلاح شده با جذب سطحی همراه با دستگاه اسپکتروفوتومتر جذب اتمی شعله‌ای روشی کارا و موثر در استخراج، پیش تغلیظ و اندازه‌گیری همزمان مقادیر بسیار کم یون‌های فلزی می‌باشد و می‌توان از این روش برای اندازه‌گیری فلزات سنگین در بافت‌های مختلف استفاده کرد. این روش با داشتن امتیازاتی از قبیل نیاز به مقادیر کمتر مواد شیمیایی بویژه حلال‌های آلی مضر، تکرارپذیری بالا، هزینه کم، امکان کوپل شدن آنها با روش‌های مختلف دستگاهی و گزینش پذیری بالا برای جداسازی و پیش تغلیظ گونه‌های مختلف معدنی و آلی در نمونه‌های مختلف به طور موفقیت آمیزی مورد استفاده قرار گرفته است.

۵- تشکر و قدردانی:

از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه سمنان بابت حمایت از پروژه حاضر سپاس گذاری می‌گردد.

۶- مراجع:

- [1] S. Khan, Q. Cao, Y. M. Zheng, Y. Z. Huang, Y. Zhu, China, Environ. Pollut, **152** (2008) 686.
- [2] M. Akhtara, S. Iqbalb, A. Kausarb, M. I. Bhangera, M. Shaheenb, Colloids Surf. B, **75** (2010) 149.
- [3] R. Ansari, T. G. Kazi, M. K. Jamali, M. B. Arain, S. T. Sherazi, N. Jalbani, H. I. Afridi, J. AOAC Int, **91** (2008) 400.
- [4] M. B. Arain, T. G. Kazi, M. K. Jamali, N. Jalbani, H. I. Afridi, J. A. Baig, J. Hazard. Mater, **154** (2008) 998.
- [5] M. Ghaedi, F. Ahmadi, A. Shokrollahi, J. Hazard. Mater, **147** (2006) 226.
- [6] N. Jalbani, T. Kazi, M.K. Jamali, M.B. Arain, H.I. Afridi, A. Baloch, J. Food Comp. Anal, **20** (2007) 226.
- [7] Q. Wu, Y. Li, C. Wang, Z. Liu, X. Zang, X. Zhou, Z. Wang, Anal. Chim. Acta, **638** (2009) 139.
- [8] F. Marahel, M. Ghaedi, M. Montazerzohori, M. N. Biyareh, S. N. Kokhdan, M. Soylak, Food and Chemical Toxicology **49** (2011) 208.
- [9] C. F. Poole, S. K. Poole, Molecular Sciences and Chemical Engineering, **15** (2012) 273.
- [10] Y. Zhai, Q. He, Q. Han, S. Duan, Microchim Acta, **178** (2012) 412.
- [11] J. P. Chingombe, B. Saha, R. J. Wakeman, J. Colloid Interface Sci, **297** (2006) 434.
- [12] R. Gao, Z. Hu, X. Chang, Q. He, L. Zhang, Z. Tu, J. Shi, J. Hazard. Mater, **172** (2009) 324.
- [13] A. Shokrolahi, M. Ghaedi, R. Shabani, M. Montazerzohori, F. Chehreh, M. Soylak, S. Alipour, Food Chem. Toxicol, **48** (2010) 482.

