

# بررسی کاربرد نانو ذرات اکسید روی اصلاح شده با مشتق S و N-استخلاف شده تیوآوراسیل به عنوان یک جاذب نوین برای استخراج و پیش تغلیظ مقادیر فوق العاده

## جزئی سرب

لیلا حاجی آقابابائی\*، زهرا امینی، اشرف سادات شاه ولایتی

گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد یادگار امام خمینی (ره)، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۱/۲۷

تاریخ تصحیح: ۹۳/۱۲/۰۲

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۰۵

### چکیده:

در این تحقیق روشی نوین، برای پیش تغلیظ مقادیر جزئی یون سرب از نمونه های آبی با استفاده از نانو ذرات اکسید روی اصلاح شده ارائه شد. برای نیل به این هدف از یک مشتق تیوآوراسیل با نام کامل ۳- هیدروکسی-۳-(۴- متوکسی فنیل)-۷- پروپیل-۲H- نیازولو [۲۳- $\alpha$ ] پیریمیدین-۵(۲H) آن جهت اصلاح سطح نانو ذرات اکسید روی استفاده شد. سنجش غلظت یون سرب به کمک روش جذب اتمی شعله ای (FAAS) انجام گردید. با توجه به نتایج، مشخص شد که با اصلاح سطح نانو ذرات اکسید روی با ترکیب مذکور، درصد استخراج یون سرب به طور قابل توجهی افزایش پیدا می کند. استخراج کمی سرب در ۲۵ml محلول  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  از سرب با استفاده از ۵mg از جاذب اصلاح شده، پس از ۱۵ دقیقه امکان پذیر شد. ظرفیت جاذب  $114 \mu\text{g/mg}$  تعیین گردید و مشخص شد که بازایی یون سرب با ۲۰ml اسید نیتریک ۴M بطور کامل قابل انجام می باشد. فاکتور تغلیظ روش نیز ۵۰ بدست آمد. نتایج این مطالعه نشان دادند که نانو ذرات اکسید روی اصلاح شده جاذبی مناسب و با ظرفیت جذب بالا برای یون سرب است و کارایی خوبی را در پیش تغلیظ مقادیر جزئی یون سرب در نمونه های سنتزی نشان می دهد.

واژگان کلیدی: نانو ذرات اکسید روی، استخراج سرب، مشتق S و N-استخلاف شده تیوآوراسیل

### ۱- مقدمه:

سرب عنصری فلزی ونرم به رنگ سفید مایل به آبی است که فوق العاده سمی می باشد. این عنصر به طور طبیعی در محیط زیست وجود دارد ولی در اکثر موارد حاصل فعالیت های بشری از قبیل کاربرد در تولید بنزین می باشد. نمک های سرب از راه آغزوز اتومبیلها وارد محیط زیست شده و خاک، آب و هوا را آلوده می کنند. سرب یکی از چهار فلزی است که بیشترین عوارض را بر روی سلامتی انسان دارد. اختلال بیوسنتز هموگلوبین، کمخونی، افزایش فشارخون، صدمه به اندام های کبد، کلیه و قلب، سقط جنین، اختلال سیستم عصبی و کاهش قدرت یادگیری از عوارض منفی افزایش غلظت سرب در بدن است [۲،۱]. لذا اندازه گیری مقادیر کم آن در محیط های مختلف ضروری است. تاکنون روش های مختلفی برای اندازه گیری سرب

بکار رفته است که از آن جمله طیف سنجی جذب اتمی شعله ای، طیف سنجی جذب اتمی الکترو ترمال، طیف سنجی نشر نوری پلاسما جفت شده القایی و... می باشند. البته اغلب این روشها دارای مشکلاتی چون عدم وجود حساسیت کافی در اندازه گیری، مسدود شدن نبولایزر، جذب یا نشر زمینه بالا و مزاحمت های شیمیایی که منجر به کاهش دقت و حساسیت می شوند، بوده و همراه با یک مرحله پیش تغلیظ، به کار می روند. روشهای جداسازی و پیش تغلیظ یک نقش اساسی را در حل این مشکلات ایفا می کنند. امروزه روش های متعددی برای استخراج فلزات سنگین از جمله سرب از آب ارائه شده است که شامل رسوب زایی شیمیایی، مبادله یونی، جذب، فیلتراسیون غشایی و فناوری های الکترو شیمیایی است [۷-۳]. فرآیندهای جذب دارای هزینه نگهداری کم، بازده بالا و عملیات ساده هستند [۸] و یکی از فرآیندهای اصلی استخراج فلزات سنگین از آب و فاضلاب به شمار می روند. در تحقیقات گذشته جاذب های متفاوتی از جمله مواد زیستی، رزین ها، کربن فعال، رس ها، زئولیت ها، نانو متخلخل ها و... برای جذب یونهای فلزات سنگین بررسی شده اند [۹-۲۵]، اما امروزه توجه خاصی به نانو جاذب ها می شود که به دلیل ویژگی های خاص آنها می باشد. در این میان نانو ذرات دارای دو ویژگی کلیدی هستند که استفاده از آنها را به عنوان جاذب، جذاب می سازد. آنها دارای نواحی سطحی بسیار وسیعتری از ذرات توده هستند و هم چنین می توانند به منظور افزایش میل به استخراج ترکیبات هدف، با گروه های شیمیایی مختلف ترکیب شوند. در میان جاذب های نانو ذره در دسترس، نانو ذرات اکسید روی جذب سطحی مطلوبی نسبت به فلزات سنگین از خود نشان داده اند [۲۶] اما کمتر مورد بررسی قرار گرفته اند.

از سوی دیگر، دسته جدیدی از ترکیبات شیمیایی به نام مایعات یونی به دلیل خواص فیزیکی فوق العاده مانند غیر اشتعال بودن، پایداری حرارتی، هدایت الکتریکی بالا، فشار بخار پایین، قطبیت بالا، قابلیت حل کردن ترکیبات آلی و معدنی، دانسیته بالا و قابلیت استفاده مجدد امروزه در سنتز بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. یکی از مهمترین کاربردهای آنها نقش حلال سبز (جایگزین حلالهای مضر و فرار) در فرایندهای شیمیایی است که علاوه بر افزایش سرعت واکنش، جداسازی را نیز تسهیل کرده و منجر به دستیابی به محصولات خالص تر می گردد. این ترکیبات همچنین در تهیه نانو ذرات به عنوان محیط واکنش، تثبیت کننده و ... استفاده می شوند. قطبیت بالای مایعات یونی ایجاد پایداری فضایی و الکتروستاتیک برای نانو ذرات و انتقال فاز مناسب نانو ذرات از آب به حلالهای غیر قابل امتزاج با استفاده از ساختارهای از پیش طراحی شده مایعات یونی (به عنوان الگو) مزایای استفاده از این محیط واکنش می باشد. در این راستا در پژوهش حاضر برای نخستین بار روشی نوین برای استخراج، بازیابی و اندازه گیری مقادیر فوق العاده جزئی یون سرب از نمونه های آبی با کمک نانو ذرات اکسید روی اصلاح شده با ۳- هیدروکسی-۳- (۴- متوکسی فنیل)-۷- پروپیل-۲H- تiazولو [α-۲۳] پیریمیدین-۵(۳H) آن ارائه شده است.

با توجه به اهمیت شیمی سبز و قابلیت‌های مناسب مایعات یونی، تهیه و سنتز نانو ذرات و لیگاند اصلاح کننده با استفاده از مایعات یونی انجام شده است.

## ۲-بخش تجربی:

### ۲-۱- مواد مورد استفاده

۴- پروپیل تیواوراسیل و ۴- متوکسی فناسیل برامید از کارخانه مرک تهیه شدند و بدون خالص سازی بیشتر استفاده شدند. ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم برامید ([bmim] Br) از واکنش N-متیل ایمیدازول و n-بوتیل برامید سنتز شد [۲۷]. حلال‌های آلی اتیل استات، هگزان، کلروفرم، استونیتریل و متانول با خلوص بالا از شرکت مرک تهیه و بدون هیچ خالص سازی دیگر استفاده شدند. سدیم هیدروکسید، اسید هیدروکلریدریک، اسید نیتریک، تیوسولفات سدیم و استات روی دو آب (Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) همگی از کارخانه مرک تهیه شدند. نیترات سرب با درصد خلوص ۹۹/۵٪ از کارخانه مرک تهیه شد از این نمک برای تهیه محلول ۱۰۰۰ mg L<sup>-1</sup> یون سرب استفاده شد. از رقیق کردن محلول ۱۰۰۰ mg L<sup>-1</sup> سرب، محلول‌هایی با غلظت کمتر تهیه شدند. نمک نیترات سایر عناصر با خلوص تجزیه ای از شرکت مرک خریداری شده و برای تهیه محلول‌هایی با غلظت مشخص استفاده شدند.

### ۲-۲- دستگاه های مورد استفاده

جهت تهیه طیف IR از دستگاه طیف سنج مادون قرمز IR مدل Shimadzu IR-460 spectrometer و جهت تهیه طیف <sup>1</sup>H و <sup>13</sup>C NMR از دستگاه طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته مدل Bruker DRX-300Avance استفاده شد. از حلال رقیق کننده CDCl<sub>3</sub> و استاندارد درونی تترا متیل سیلان در ۳۰۰ و ۷۵ مگا هرتز استفاده شد. طیف جرمی در یک طیف سنج جرمی با یونیزاسیون برخورد الکترونی Finnigan-MAT-8430 گرفته شد. آنالیز عنصری (C, H, N) با یک دستگاه Heraeus CHN-O-Rapid analyzer انجام شد. دستگاه طیف سنجی مرئی- فرابنفش Spectrophotometr UV-Visible مدل Cary100-BIO ساخت کشور انگلستان جهت بررسی گزینش پذیری استفاده گردید. برای اندازه گیری سرب از دستگاه طیف سنجی جذب اتمی شعله ای PG-990 ساخت شرکت PG انگلستان استفاده شد. این عنصر در طول موج ۲۷۳/۳ nm با عرض شکاف منوکروماتور ۴/۰ mm و در جریان لامپ ۵ mA با شعله هوا- استیلان اندازه گیری گردید.

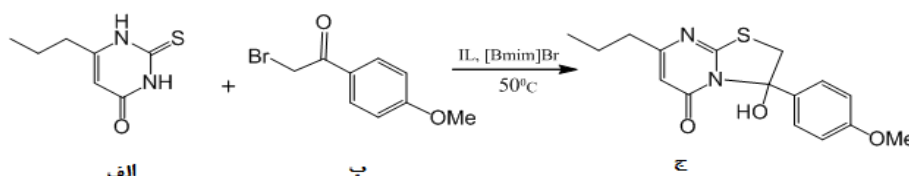
### ۲-۳- سنتز نانو ذرات اکسید روی

نانو ذرات اکسید روی مطابق گزارشات قبلی سنتز شدند [۲۶]. ابتدا ۱/۲ g مایع یونی ۱-بوتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم برامید ([bmim] Br) در ۳۰ ml آب حل شد. سپس ۰/۱۱ g سدیم هیدروکسید به آن اضافه شده و خوب هم زده شد تا کاملاً حل

شود و محلول به  $\text{pH} = 14$  برسد. سپس محلول، داخل بالن دو دهانه ریخته شد و  $0.3 \text{ g}$  ترکیب استات روی به آن اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت  $1/5$  ساعت در دمای  $80^\circ\text{C}$  تحت رفلکس قرار گرفت. رسوب حاصل صاف و با آب و اتانول شسته و خشک گردید.

## ۲-۴-۲- سنتز ۳-هیدروکسی-۳-(۴-متوکسی فنیل)-۷-پروپیل-۲H-تiazولو [ $\alpha$ -۲۳] پیریمیدین-۵ (۳H) آن

یک میلی مول ۴-متوکسی فنانسیل برامید (شکل ۱-ب) و یک میلی مول ۴-پروپیل تیواوراسیل (شکل ۱-الف)، همراه با چند قطره مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم برمید ([bmim] Br) در دمای  $50^\circ\text{C}$  مخلوط شده و به مدت ۳ ساعت همزدهد. سپس  $5 \text{ ml}$  آب به مخلوط اضافه شده و مخلوط با حلال اتیل استات استخراج گردید. حلال با کاهش فشار تبخیر شده و محصول خالص با نو بلور کردن در مخلوط اتیل استات و هگزان به دست آمد (شکل ۱-ج).



شکل ۱-واکنش سنتز ۳-هیدروکسی-۳-(۴-متوکسیفنیل)-۷-پروپیل-۲H-تiazولو [ $\alpha$ -۲۳] پیریمیدین-۵(۳H) آن

پودر زرد کم رنگ، m.p.  $152-153^\circ\text{C}$ ; yield:  $0.32 \text{ g}$  (۷۹%). IR (KBr):  $3432, 1702, 1643, 1583, 1442 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$ :  $\delta = 0.94$  (۳H, t,  $^3J_{\text{H}/\text{H}}$ , Me),  $1.66$  (۲H, sextet,  $^3J_{\text{H}/\text{H}}$ ,  $\text{CH}_2$ ),  $2.57$  (۲H, t,  $^3J_{\text{H}/\text{H}}$ , Me),  $3.06$  (۱H, d,  $^2J_{\text{H}/\text{H}}$ ,  $\text{CH}_2$ ),  $3.59$  (۱H, d,  $^2J_{\text{H}/\text{H}}$ ,  $\text{CH}_2$ ),  $3.93$  (۳H, s, OMe),  $5.45$  (۱H, br s, OH),  $6.45$  (۱H, s, CH-vinyl),  $6.91$  (۲H, d,  $^3J_{\text{H}/\text{H}}$ , ۲CH),  $7.91$  (۲H, d,  $^3J_{\text{H}/\text{H}}$ , ۲CH) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$ :  $\delta = 13.8$  (Me),  $21.4$  ( $\text{CH}_2$ ),  $37.4$  ( $\text{CH}_2$ ),  $43.1$  ( $\text{CH}_2$ ),  $55.3$  (OMe),  $97.6$  (COH),  $108.1$  (CH),  $114.5$  (۲CH),  $125.2$  (C),  $130.0$  (۲CH),  $154.1$  (C),  $162.7$  (C),  $168.5$  (C),  $170.2$  (C=O) ppm. EI-MS:  $m/z$  (%) =  $318$  ( $\text{M}^+$ , ۳),  $211$  (۲۸),  $183$  (۱۰۰),  $169$  (۲۵),  $107$  (۳۰),  $76$  (۳۲),  $57$  (۲۳). Anal. Calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  (۳۱۸/۴): C, ۶۰/۳۶; H, ۵/۷۰; N, ۸/۸۰; S, ۱۰/۱۰۷. Found: C, ۵۹/۷۶; H, ۵/۵۲; N, ۸/۰۳; S, ۱۰/۴۳.

## ۲-۵- اصلاح نانو ذرات اکسید روی با ۳-هیدروکسی-۳-(۴-متوکسی فنیل)-۷-پروپیل-۲H-تiazولو [ $\alpha$ -۲۳]

### پیریمیدین-۵(۳H) آن

در ابتدا ۳-هیدروکسی-۳-(۴-متوکسی فنیل)-۷-پروپیل-۲H-تiazولو [ $\alpha$ -۲۳] پیریمیدین-۵(۳H) آن که یک مشتق S و N استخلاف شده تیواوراسیل می باشد، در مقدار کمی کلروفرم حل گردید و به نسبت وزنی ۱:۱ به نانو ذرات اکسید روی اضافه شد. سپس حلال تحت خلا تبخیر شد و نانو ذرات اکسید روی اصلاح شده با مشتق S و N استخلاف شده تیواوراسیل به دست آمد. از این نانو ذرات اکسید روی اصلاح شده جهت استخراج و اندازه گیری یون سرب استفاده گردید.

## ۲-۶- بررسی گزینش پذیری عامل کمپلکس دهنده

در این کار تحقیقاتی برای اولین بار از یک ترکیب آلی جدید سنتزی به نام ۳- هیدروکسی-۳- (۴- متوکسی فنیل)-۷- پروپیل-۲H- تiazولو [۲۳- $\alpha$ ] پیریمیدین-۵ (۳H) آن به عنوان عامل کمپلکس دهنده (لیگاند) استفاده شد. گزینش پذیری این لیگاند نسبت به فلز سرب توسط روش طیف نورسنجی اثبات شد. بدین منظور مقدار ۳۰۰  $\mu\text{l}$  از محلول  $10^{-2} \text{ M}$  فلزات کبالت، روی، سرب، کروم، جیوه، کادمیم، نقره، پتاسیم، منیزیم، سدیم و مس به محلولی از لیگاند به غلظت  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$  اضافه شد و تغییرات طیف لیگاند در محدوده  $200\text{--}800 \text{ nm}$  اندازه گیری شد. در مرحله ی بعد به ترتیب ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میکرولیتر از محلول  $10^{-3} \text{ M}$  فلز سرب به محلول لیگاند اضافه شد و تغییرات طیف مورد بررسی قرار گرفت.

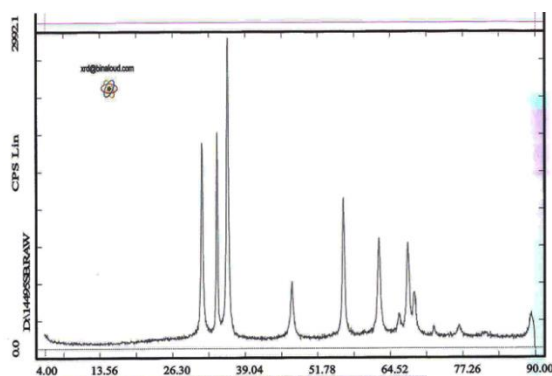
۲-۷- روش انجام استخراج یون  $\text{Pb}^{2+}$  با استفاده از نانو ذرات اکسید روی اصلاح شده

به  $25 \text{ ml}$  محلول  $4 \text{ mg L}^{-1}$  نسبت به  $\text{Pb}^{2+}$  مقدار ۵ میلی گرم نانوذرات اکسید روی اصلاح شده با ۳- هیدروکسی-۳- (۴- متوکسی فنیل)-۷- پروپیل-۲H- تiazولو [۲۳- $\alpha$ ] پیریمیدین-۵ (۳H) آن اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۱۵ min و در  $\text{pH}=5$  بر روی هم زن مغناطیسی هم زده شد و سپس از روی کاغذ صافی عبور داده شد. در نهایت کاغذ صافی با  $20 \text{ ml}$  اسید نیتریک ۴ مولار جهت بازیابی یون سرب شسته شد. غلظت  $\text{Pb}^{2+}$  در محلول زیر صافی و محلول بازیابی شده به وسیله دستگاه طیف سنج جذب اتمی شعله ای (FAAS) تعیین گردید.

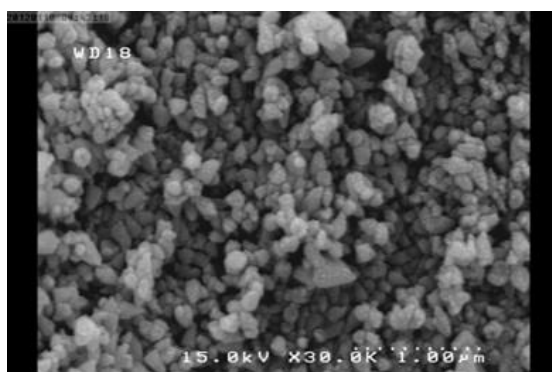
## ۳- نتایج و بحث:

## ۳-۱- ارزیابی نانو ذرات اکسید روی تهیه شده

نانوذرات اکسید روی بدون استفاده از کوره و تحت شرایط ریفلاکس ساده در محیط آب و مایع یونی با ابعاد مناسب تهیه شدند. مایع یونی در آب محیطی را فراهم می کند که رشد ذرات نانو در جهت خاص کنترل شده و ذراتی با ابعاد و مورفولوژی مناسب پدید آیند [۲۶]. نانو ذرات به دست آمده توسط SEM و XRD مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتند. طیف XRD (شکل ۲) و تصویر SEM (شکل ۳) گواه بر تشکیل این نانوذرات هستند. تصویر SEM نانو ذرات اکسید روی سنتز شده نشان می دهد که این نانو ذرات دارای اندازه ی  $21 \text{ nm}$  هستند.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو اشعه ایکس نانو ذرات اکسید روی

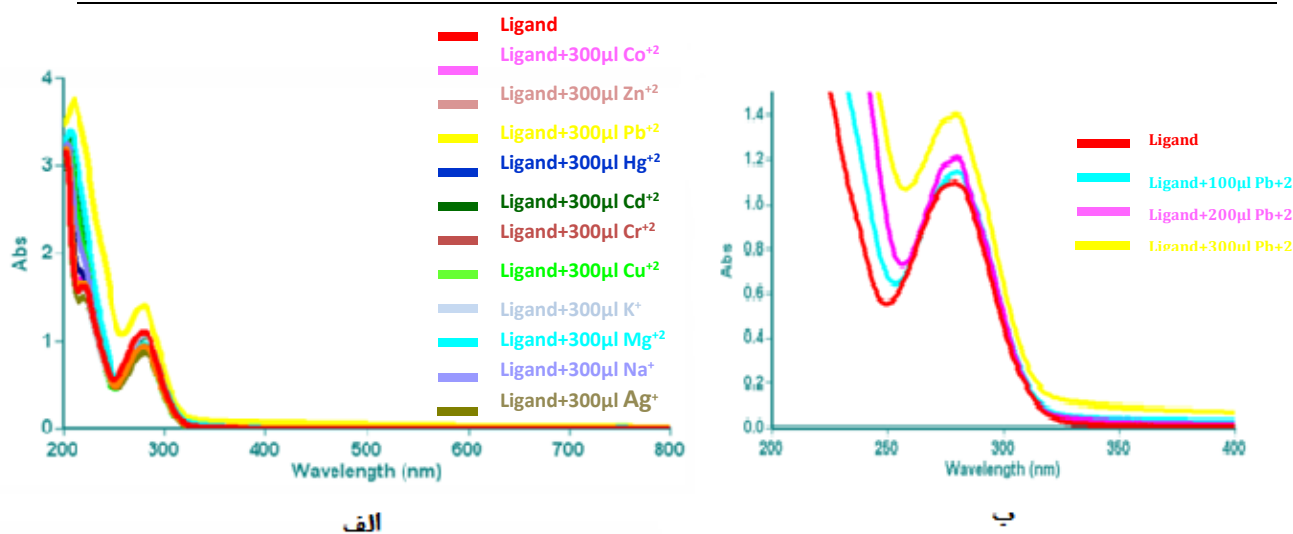


شکل ۳- تصویر SEM نانو ذرات اکسید روی

### ۲-۳- بررسی برهمکنش لیگاند و برخی فلزات به روش طیف سنجی UV-Vis

در این تحقیق از لیگاند ۳ هیدروکسی-۳- (۴- متوکسی فنیل)-۷- پروپیل-۲H- تiazولو [۲۳- $\alpha$ ] پیریمیدین- ۵ (۳H) آن جهت تشکیل کمپلکس استفاده شد. حضور هترو اتم های نیتروژن و گوگرد در ساختار لیگاند، مشخص می کند که این ترکیب باید کمپلکس خوبی را با فلزهای نرم داشته باشد. جهت تأیید این مطلب و هم چنین مشخص کردن گونه ای که بهترین کمپلکس را با این لیگاند ایجاد می کند تغییرات طیف فرابنفش- مرئی محلول لیگاند پس از افزایش یونهای مختلف بررسی شد.

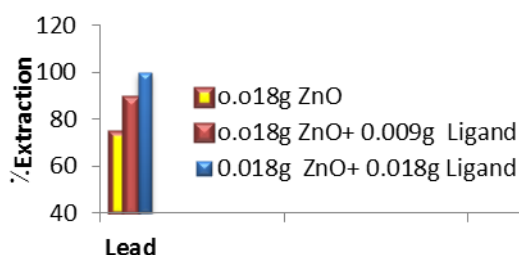
به منظور تعیین طول موج حداکثر جذب ( $\lambda_{max}$ ) لیگاند، طیف این لیگاند در ناحیه ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر بررسی شد و مشخص گردید که طول موج حداکثر جذب ۲۷۹nm است. شکل (۴-الف) تغییر جذب لیگاند در حضور یونهای مختلف را در طول موج ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، بیشترین تغییر در طیف پس از افزایش یون سرب حاصل می گردد. شکل (۴-ب) نشان می دهد که افزودن مقادیر مختلف سرب به محلول حاوی لیگاند میزان جذب بطور متناسب با غلظت سرب تغییر می کند. این تغییر می تواند به دلیل تشکیل کمپلکس لیگاند- سرب در محلول باشد و نشان می دهد که ارتباط مشخصی بین مقدار جذب و غلظت یون سرب وجود دارد.



شکل ۴- تغییرات طیف UV-Vis محلول  $5 \times 10^{-5} M$  لیگاند (الف): با افزایش  $300 \mu l$  از محلول  $10^{-3} M$  یونهای مختلف (ب): با افزایش مقادیر مختلف محلول  $10^{-3} M$  سرب

### ۳-۳- بررسی تأثیر مقدار نسبت لیگاند به نانو ذرات بر کارایی استخراج یون سرب

برای بررسی تأثیر اصلاح سطح نانو ذرات اکسید روی با ۳ هیدروکسی-۳- (۴- متوکسی فنیل)-۷- پروپیل-۲H- تiazولو [۲۳- $\alpha$ ] پیریمیدین-۵ (۳H) آن بر روی بازده استخراج یون سرب، ابتدا  $18 \text{ mg}$  نانو ذرات اکسید روی به تنهایی در تماس با  $25 \text{ ml}$  از محلول حاوی  $Pb^{2+}$  با غلظت  $4 \text{ mg L}^{-1}$  قرار گرفت و به مدت  $15$  دقیقه بر روی هم زن مغناطیسی هم زده شد. سپس برای جدایی محلول از جاذب، محلول از روی کاغذ صافی عبور داده شد. در مرحله بعد نانو ذرات اکسید روی با مقادیر مختلف از لیگاند به ترتیب  $9 \text{ mg}$  و  $18 \text{ mg}$  اصلاح شد و استخراج به روش ذکر شده انجام شد.



شکل ۵- تأثیر مقدار لیگاند اضافه شده به نانو ذرات اکسید روی در استخراج یون سرب

با اندازه گیری میزان جذب محلول های زیر صافی غلظت باقی مانده  $Pb^{2+}$  و در نهایت درصد های استخراج محاسبه شد. نتایج مربوط به این بررسی در شکل (۵) آمده است. با توجه به نتایج بدست آمده کاملاً مشخص است که با اصلاح نانو ذرات اکسید روی با ترکیب مذکور درصد استخراج برای یون سرب به طور قابل توجهی افزایش پیدا می کند و بهترین راندمان

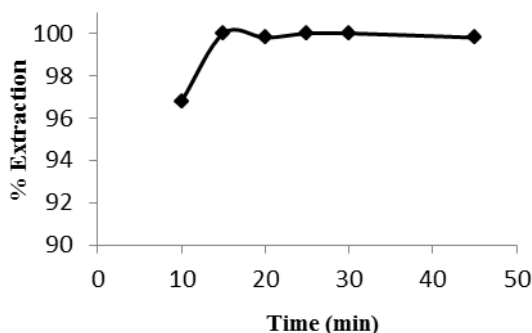
استخراج برای یون سرب زمانی اتفاق می افتد که نسبت وزنی مقدار نانو ذرات اکسید روی به لیگاند ۱:۱ باشد. در نتیجه جهت اصلاح سطح نانو ذرات اکسید روی به نسبت ۱:۱ به آن لیگاند اضافه شد.

### ۴-۳- بررسی اثر مقدار جاذب بر راندمان استخراج سرب

مقدار جاذب از جمله مشخصه های مهم در روند استخراج فلزات می باشد. مقدار کم جاذب توانایی برای استخراج فلزات را کاهش می دهد و از طرفی مقدار زیاد جاذب بدون تأثیر بر کارایی استخراج، مقدار مصرف جاذب را بالا می برد. به منظور بررسی اثر مقدار جاذب در بازدهی استخراج یون سرب مقادیر متفاوت از نانو ذرات اکسید روی اصلاح شده در تماس با ۲۵ml از محلول شامل یون سرب با غلظت  $4\text{mgL}^{-1}$  قرار گرفت و به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. سپس برای جدایی محلول از جاذب، محلول از روی کاغذ صافی عبور داده شد. با اندازه گیری میزان جذب محلول های زیر صافی، غلظت باقی مانده یون سرب و در نهایت درصد استخراج محاسبه شد. طبق نتایج بدست آمده تفاوت معنی داری میان بازده های استخراج در مقادیر جاذب مورد بررسی وجود ندارد و این نشان می دهد که حتی با مقدار ۵mg از جاذب، امکان استخراج کامل یون سرب از این محلول جود دارد. این اثر می تواند بدلیل سطح ویژه بالای جاذب باشد که باعث می شود حتی در مقادیر کم جاذب، مکان های جذب در دسترس یون سرب بالا باشد. در بررسی های بعدی از مقدار ۵mg جاذب استفاده شد.

### ۵-۳- بررسی اثر زمان استخراج

زمان تماس محلول با جاذب از جمله مشخصه های تأثیر گذار بر روی روند فرآیند استخراج است. برای بررسی تأثیر زمان ۲۵ml از محلول حاوی  $100\mu\text{g}$  از یون سرب با ۵mg از نانو ذرات اکسید روی اصلاح شده در تماس قرار گرفت. میزان استخراج یون سرب پس از زمان های تماس مختلف اندازه گیری شد. نتایج استخراج نشان می دهد که استخراج کامل یون سرب در زمان تماس کوتاه، حدود ۱۵ دقیقه، امکان پذیر می باشد (شکل ۶). این نتایج دسترس پذیری خوب مکان های فعال جاذب و بر همکنش نسبتاً قوی بین یون سرب و جاذب اصلاح شده پیشنهادی را تأیید می کند.

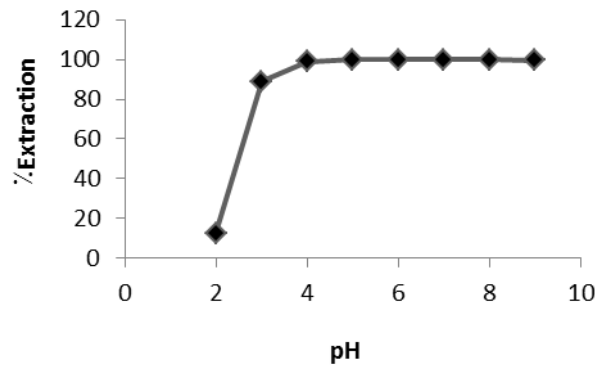


شکل ۶- بررسی اثر زمان بر کارایی استخراج سرب



## ۳-۶- بررسی اثر pH محلول بر کارایی استخراج یون سرب

مقدار pH محلول از دیگر عواملی است که با تأثیر بر تمایل سطح جاذب به فلز اثر خود را نشان می دهد. به این منظور مقدار ۵mg از نانو ذرات اکسید روی اصلاح شده به محلولهای ۲۵ml حاوی ۱۰۰µg از یون سرب که قبلاً با محلول اسید نیتریک و هیدروکسید سدیم، pH آنها در مقادیر مختلف تنظیم شده بود اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه با استفاده از هم زن مغناطیسی هم زده شد. در نهایت مخلوط حاصل صاف شد و غلظت یون سرب باقیمانده در محلول زیر صافی اندازه گیری گردید. نتایج این بررسی که در شکل (۷) نمایش داده شده است مشخص می کند که بیشترین میزان استخراج یون سرب بوسیله جاذب پیشنهادی در مقادیر pH ۴ تا ۹ امکان پذیر است. کاهش در صد استخراج آنالیت در pH های پایینتر از ۴ می تواند به علت پروتونه شدن هترواتم های لیگاند باشد که نتیجه آن کاهش بر هم کنش لیگاند با کاتیون است.



شکل ۷- بررسی اثر pH بر کارایی استخراج سرب

## ۳-۷- تعیین ظرفیت جاذب

جهت بررسی ماکزیمم ظرفیت جاذب مورد نظر ۲۵ml محلول  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  نسبت به  $\text{Pb}^{2+}$  تهیه گردید و استخراج با ۵mg جاذب در مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. در نهایت غلظت  $\text{Pb}^{2+}$  در محلول رقیق شده زیر صافی با FAAS اندازه گیری شد. حداکثر ظرفیت جاذب  $114 \mu\text{g}(\text{Pb}^{2+})/\text{mg}$  بدست آمد.

## ۳-۸- بررسی اثر مزاحمت سایر یونها

به منظور بررسی اثر یون های مختلف بر راندمان استخراج سرب، به ۲۵ml محلول حاوی ۱۰۰µg از  $\text{Pb}^{2+}$  و غلظت مشخصی از یک یون فلزی دیگر، ۵mg نانو ذرات اکسید روی اصلاح شده اضافه شد. سپس یونهای سرب در این محلول ها در شرایط بهینه استخراج و اندازه گیری شدند. در جدول (۱) نتایج حاصل از این بررسی ارائه شده است. این نتایج نشان می دهند که تا غلظت قابل توجهی از سایر یونها، مزاحمت جدی برای استخراج یون سرب توسط نانو ذرات اکسید روی اصلاح شده مشاهده نمی گردد.

جدول ۱- بررسی مزاحمت سایر یون ها در استخراج یون سرب

یونمزاحماضافه شده	مقدار یون مزاحم اضافه شده (µg)	درصد استخراج (%E)
K <sup>+</sup>	۲۵۰۰	۱۰۰ (±۰/۷) الف
Na <sup>+</sup>	۲۵۰۰	۱۰۰ (۱/۰)
Mg <sup>2+</sup>	۲۵۰۰	۹۸/۵ (۰/۸)
Cr <sup>3+</sup>	۲۵۰۰	۹۱/۳ (۰/۶)
Cr <sup>3+</sup>	۲۰۰۰	۹۸/۴ (۰/۷)
Co <sup>2+</sup>	۲۵۰۰	۹۸/۲ (۰/۹)
Ca <sup>2+</sup>	۲۵۰۰	۹۷/۶ (۱/۱)
Ni <sup>2+</sup>	۲۵۰۰	۱۰۰ (۰/۹)
Zn <sup>2+</sup>	۲۵۰۰	۱۰۰ (۰/۶)
Cd <sup>2+</sup>	۲۵۰۰	۱۰۰ (۰/۸)
Mn <sup>2+</sup>	۲۵۰۰	۹۸/۹ (۰/۷)
Ag <sup>+</sup>	۱۲۵۰	۹۹/۷ (۰/۸)
Cu <sup>2+</sup>	۱۲۵۰	۹۹/۴ (۰/۷)

الف RSD% بر اساس سه بار تکرار آزمایش محاسبه شده است

### ۳-۹- بازیابی یون سرب از روی جاذب

به منظور بررسی امکان واجذب و بازیابی یون سرب از سطح نانو ذرات اکسید روی اصلاح شده، استخراج در شرایط بهینه انجام شد و سپس جاذب با حجم مختلف از محلولهایی با غلظتهای مختلف از اسید نیتریک و تیوسولفات سدیم شسته شد و غلظت یون سرب در محلول شوینده تعیین گردید. نتایج این بررسی در جدول (۲) ارائه شده است. این نتایج نشان می دهند که بازیابی یون سرب با حداقل حجم ۲۰ ml اسید نیتریک ۴M کاملاً کمی است.

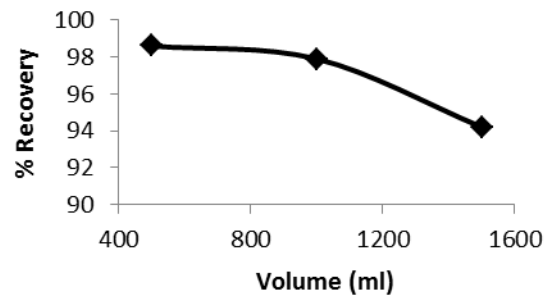
جدول ۲- تاثیر نوع، غلظت و حجم حلال شوینده بر بازیابی سرب

حلال شوینده	درصد بازیابی (%R)				
	حجم (میلی لیتر)	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵
HNO <sub>3</sub> (2M)		۵۹/۶	۶۳/۷	۶۹/۴	۷۸/۸
HNO <sub>3</sub> (3M)		۶۹/۷	۷۶/۵	۸۱/۷	۸۹/۶
HNO <sub>3</sub> (4M)		۷۸/۴	۸۹/۷	۹۷/۶	۱۰۰
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2M)		۳۳/۲	۳۶/۷	۴۰/۷	۴۸/۶

### ۳-۱۰- بررسی اثر حجم محلول نمونه و تعیین فاکتور تغلیظ روش

جهت بررسی اثر حجم محلول نمونه و تعیین فاکتور تغلیظ روش، محلول هایی حاوی ۱۰۰ µg از یون سرب با حجم های متفاوت ۵۰۰ ، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ میلی لیتری تهیه شد و استخراج بر روی این محلولها تحت شرایط بهینه انجام گردید. برای بازیابی یون سرب، کاغذ صافی با ۲۰ ml اسید نیتریک ۴M شسته شد. غلظت سرب در محلول های بازیابی شده اندازه گیری

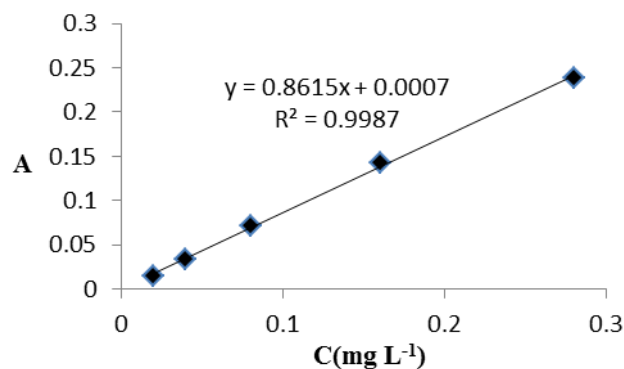
گردید. نتایج نشان دادند (شکل ۶) که تا حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر نمونه، بازداري و بازیابی کمی با ۲۰ ml اسید نیتریک ۴M قابل انجام می باشد. بنابراین، فاکتور تغلیظ ۵۰ برای این روش حاصل گردید.



شکل ۶- بررسی اثر حجم محلول نمونه بر استخراج و بازیابی سرب

### ۳-۱۱- تعیین ارقام شایستگی روش

ارقام شایستگی روش از جمله معادله خط کالیبراسیون، حد تشخیص، حد اندازه گیری و دقت تعیین شدند. جهت رسم منحنی کالیبراسیون برای یون سرب، محلول هایی از سرب با غلظت  $0.2 \text{ mg L}^{-1}$ ،  $0.4 \text{ mg L}^{-1}$ ،  $0.8 \text{ mg L}^{-1}$ ،  $1.6 \text{ mg L}^{-1}$  و  $2.8 \text{ mg L}^{-1}$  به حجم ۱۰۰۰ سی سی تهیه شد و بر روی آنها استخراج و اندازه گیری تحت شرایط بهینه انجام شد. منحنی حاصل در شکل (۷) نشان داده شده است. نتایج نشان می دهند که منحنی کالیبراسیون در محدوده مورد بررسی با ضریب همبستگی مناسب  $0.9987$  خطی است.



شکل ۷- منحنی تغییرات جذب بر حسب تغییرات غلظت سرب

برای به دست آوردن حد تشخیص (LOD) انحراف استاندارد سیگنال شاهد محاسبه شد و ۳ برابر مقدار حاصل تقسیم بر شیب منحنی کالیبراسیون روش گردید و حد تشخیص  $2/2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  حاصل شد. برای به دست آوردن حد اندازه گیری (LOQ) ۱۰ برابر انحراف استاندارد سیگنال شاهد تقسیم بر شیب منحنی کالیبراسیون روش شد و حد اندازه گیری  $7/4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  محاسبه گردید.

دقت یا تکرار پذیری یک روش تجزیه ای می تواند با محاسبه انحراف استاندارد نسبی (RSD) بیان گردد. برای این منظور، ۵ محلول سرب به غلظت  $0.1 \text{ mgL}^{-1}$  به حجم ۱۰۰۰ سی سی، تهیه شد و استخراج و اندازه گیری در شرایط بهینه انجام گرفت. در صدانحراف استاندارد نسبی (RSD) ۳/۳ محاسبه گردید که مقدار قابل قبول و خوبی می باشد.

### ۳-۱۲- اندازه گیری مقادیر ناچیز یون $\text{Pb}^{2+}$ در نمونه های سنتزی و بررسی صحت روش

جهت اندازه گیری کمی مقادیر ناچیز یون سرب در نمونه سنتزی، ابتدا سه نمونه سنتزی حاوی  $0.02 \text{ mgL}^{-1}$  از یون سرب و  $4 \text{ mg L}^{-1}$  از یونهای دیگر به حجم ۱۰۰۰ سی سی تهیه شد. استخراج و اندازه گیری تحت شرایط بهینه بر روی آن انجام شد. نتایج در جدول (۳) ارائه شده است و نشان می دهند که حذف کمی یون سرب در تمامی این نمونه های سنتزی انجام شده است. در ضمن مقادیر اندازه گیری شده توافق خوبی با مقادیر واقعی سرب در نمونه های سنتزی دارند و صحت روش را تایید می نمایند.

جدول ۳- اندازه گیری یون سرب در نمونه های سنتزی.

غلظت واقعی محلول سرب ( $\text{mgL}^{-1}$ )	غلظت اندازه گیری شده ( $\text{mgL}^{-1}$ )	نمونه
۰/۰۲۰	۰/۰۲۱ (±۴٪)	نمونه سنتزی حاوی ( $\text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ) از هر کاتیون $4 \text{ mg L}^{-1}$
۰/۰۲۰	۰/۰۱۹ (±۳٪)	نمونه سنتزی حاوی ( $\text{Co}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ ) از هر کاتیون $4 \text{ mg L}^{-1}$
۰/۰۲۰	۰/۰۲۲ (±۴٪)	نمونه سنتزی حاوی ( $\text{Cd}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ ) از هر کاتیون $4 \text{ mg L}^{-1}$

الف RSD% بر اساس سه بار تکرار آزمایش محاسبه شده است

### ۳-۱۳- مقایسه جاذب پیشنهادی با سایر جاذبهای مشابه بکار رفته جهت حذف یون سرب

بیشینه ظرفیت جذب جاذب پیشنهادی با سایر نانو ذرات اکسید روی به صورت اصلاح شده و اصلاح نشده در جدول (۴) مقایسه شده است. نتایج به وضوح نشان می دهند که اصلاح سطح نانو ذرات اکسید روی با ۳ هیدروکسی-۳-۴- متوکسی فنیل-۷-پروپیل-۲H-تiazولو [ $\alpha$ -۲۳] پیریمیدین-۵ (۳H) آن باعث افزایش ظرفیت جذب سرب بوسیله این نانو ذرات در مقایسه با حالت اصلاح نشده آن وحتى اصلاح شده با سایر ترکیبات می شود. مزیت بعدی که می توان برای جاذب پیشنهادی ذکر کرد سرعت استخراج بالای آن است که باعث می شود زمان تماس لازم جاذب پیشنهادی تنها ۱۵ دقیقه باشد در حالیکه در بسیاری از جاذب های مورد استفاده در حذف فلزات این زمان بیش از ۱۵ دقیقه و در بسیاری از موارد حتی به چند ساعت نیز می رسد.

جدول (۴): مقایسه جاذب پیشنهادی با سایر جاذب های مشابه مورد استفاده جهت حذف یون سرب.

مرجع	زمان استخراج	ظرفیت جذب (mg/g)	جاذب
[۲۰]	چند ساعت	۶/۷	ZnO/PbS
[۲۸]	---	۷۶/۶۶	ZnO-GAC
[۲۹]	سه ساعت	۲۶/۱۱	ZnO
این تحقیق	پانزده دقیقه	۱۱۴	Modified ZnO

#### ۴- نتیجه گیری:

یون سرب از جمله فلزات سنگین می باشد که ورود آن به محیط زیست می تواند عواقب جبران ناپذیری را به همراه داشته باشد. در این تحقیق مشخص گردید نانو ذرات اکسید روی اصلاح شده با ۳-هیدروکسی-۳- (۴- متوکسی فنیل)-۷- پروپیل-۲H-تiazولو [α-۲۳] پیریمیدین-۵ (۳H) آن یک جاذب مناسب جهت استخراج مؤثر و سریع  $Pb^{2+}$  می باشد. اصلاح سطح نانو ذرات با این ترکیب کارایی استخراج را افزایش داده و اندازه گیری مقادیر کم سرب (در حد زیر میلی گرم در لیتر) با روش طیف سنج جذب اتمی شعله ای، پس از پیش تغلیظ با جاذب پیشنهادی امکان پذیر می گردد. حد تشخیص روش  $2/2 \mu g L^{-1}$ ، فاکتور تغلیظ ۵۰ و ظرفیت هر گرم جاذب ۱۱۴ میکروگرم می باشد.

#### ۵- تشکر و قدردانی

تحقیق فوق با حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری به اجرا در آمده است. بدینوسیله از آن واحد دانشگاهی تقدیر و تشکر به عمل می آید.

#### ۶- مراجع:

- [1] R. Naseem and S.S. Tahir, *Water Res*, **35**(2001) 3982.
- [2] K. G Sreejalekshmi, K.A Krishnanand T.S. Anirudhan, *J. Hazard. Mater*, **161**(2002) 1506.
- [3] F. L. Fu and Q. Wang, *J. Environ. Manage*, **92** (2011) 407.
- [4] Y. H. Wang, S.H. Lin and R.S. Juang, *J. Hazard. Mater*, **102** (2003) 291.
- [5] D. W. O'Connell, C. Birkinshaw and T.F. O'Dwyer, *Bioresour. Technol*, **99** (2008) 6709.
- [6] T. A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, W.H. Lo and S. Babel, *Chem. Eng. J*, **118** (2006) 83.
- [7] N. Galil and M. Rebhun, *Water Sci. Technol*, **22** (1990) 203.
- [8] B. J. Pan, B.C. Pan, W. M. Zhang, L. Lv, Q.X. Zhang and S.R. Zheng, *Chem. Eng. J*, **151** (2009) 19.
- [9] S. Sen Guptaand K. G. Bhattacharyya, *Environ. Management*, **87** (2008) 46.
- [10] M. B. Lohani, A. Singh, D. C. Rupainwarand D. N. Dhar, *J. Hazard. Mater*, **159** (2008) 626.
- [11] J. Febrianto, A. N.Kosasih, J.Sunarso, Y. H.Ju, N.Indraswati and S. Ismadji, *J. Hazard. Mater*, **162** (2009) 616.

- [12] F. Ghorbaniand, H. Younesi, *Water and Wastewater*, **68**(2008) 33.
- [13] A. M. Donia, A. A. Atia, E. M. M. Moussa, A. M. El-Sherif, M. O. Abd El-Magied, *Hydrometallurgy*, **95** (2009) 183.
- [14] J. Jaramillo, V. Gómez-Serranoand P. M. Lvarez, *J. Hazard. Mater*, **161** (2009) 670.
- [15] P. Chutia, S. Kato, T. Kojima and S. Satokawa, *J. Hazard. Mater*, **162** (2009) 440.
- [16] L. Hajiaghababaei, A. Badaei, M. R. Ganjali, S. Heydari, Y. Khaniani and G. Mohammadi Ziarani, *Desalination*, **266** (2011) 182.
- [17] L. Hajiaghababaei, B. Ghasemi, A. Badiei, H. Goldooz, M. R. Ganjali and G. Mohammadi Ziarani, *Environ.Sci*, **24** (2012) 1347
- [18] L. Hajiaghababaei, A. Badiei, M. Shojaan M. R. Ganjali, G. Mohammadi Ziarani and P. Zarabadi-Poor, *Intern. J. Environ. Anal. Chem*, **92** (2012) 1352.
- [19] L. Hajiaghababaei, T. Tajmiri, A. Badiei, M. R. Ganjali, Y. Khaniani and G. Mohammadi Ziarani, *Food Chemistry*, **141** (2013) 1916.
- [20] G. Va´ zquez, M. Calvo, M. S. Freire, J. Gonza´ lez-Alvarez and G. Antorrena, *J. Hazard. Mater*, **172**(2009) 1402.
- [21] I. Villaescusa, N.Fiol, M. Marti´nez, N.Miralles, J. Poch and J. Serarols,*Water Res*,**38** (2004) 992.
- [22] B. R. White, B. T. Stackhouse and J. A. Holcombe, *J. Hazard. Mater*, **161** (2009) 848.
- [23] رجیبی، مریم؛ اصغری، علیرضا؛ ارغوانی بیدختی، سمیه؛ قایدی، مهرآورنگ؛ مجله علمی- پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۰ (۱۳۹۳) ص ۱۰۳.
- [24] حق بین، کمال الدین؛ فضلی، مصطفی؛ نصیری زرنندی، مسعود؛ شمس الدین، مژگان؛ مجله علمی- پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۳ (۱۳۹۳) ص ۳۵.
- [25] عابدی، محمد؛ سلمان، محمدحسین؛ رئیس، زهرا؛ مجله علمی- پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۲۸ (۱۳۹۲) ص ۹۱.
- [26] M. Sabbaghan, A. S. Shahvelayati and S. E. Bashtani,*Solid State Sci*, **14** (2012) 1191.
- [27] Y. S. Vygodskii, E. I. Lozinskaya and A. S. Shaplov, *Macromol. Rapid. Commun*, **23** ( 2002) 676.
- [28] Y. Kikuchi, Q. Qian, M. Machida and H. Tatsumoto, *Carbon*, **44** (2006) 195.
- [29] V. Venkatesham, G. M. Madhu, S. V. Satyanarayana and H. S. Preetham, *Procedia Engineering*, **51** (2013) 308.