



## استخراج فاز جامد مقادیر ناچیز مس (II) در پسابهای صنعتی اسلام شهر بوسیله نانو لوله‌های کربنی عامل دار شده کربوکسیله و اندازه گیری آن با اسپکتروسکوپی اتمی شعله‌ای

علی مقیمی<sup>۱\*</sup>، محسن شعبانی<sup>۲</sup>، محمد یاری<sup>۳</sup>، رضا رئیسی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم پزشکی

<sup>۲</sup>دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین-پیشوا

<sup>۳</sup>دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اسلامشهر

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۱۱/۲۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۱/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۱/۳۱

### چکیده

گسترش روز افزون نانوتکنولوژی یا فناوری نانو و استفاده از نانو ذرات و ریز مواد در تکنولوژی‌های مدرن افزایش یافته است. در این تحقیق روش ساده، حساس و مطمئن برای استخراج و پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری سریع و آسان مقادیر بسیار کم یون مس (II) در پساب‌های صنعتی کارخانجات اسلام شهر به وسیله نانو لوله‌های کربنی عامل دار شده با کربوکسیله در جهت بهبود عمل استخراج و پیش‌تغلیظ استفاده شد. اندازه‌گیری غلظت یون‌ها در محلول به روش طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای انجام گرفت. پارامترهای مؤثر بر استخراج که عبارتند از: اثر pH، مقدار و نوع حلال شوینده، زمان استخراج و اثر سایر یونها بهینه شدند. فاکتور تغلیظ ۳۰، مقدار حد تشخیص روش ( $LOD$ )  $0.07 \mu\text{g.L}^{-1}$  و انحراف استاندارد نسبی ۱/۷۵٪ بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: نانو لوله‌های کربنی عامل دار شده کربوکسیل، اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای، یون (II) Cu.

### ۱. مقدمه

نانو لوله‌های کربنی که از صفحات کربن به ضخامت یک اتم و به شکل استوانه‌ای توخالی ساخته شده‌است در سال ۱۹۹۱ توسط سامیوایجیما (از شرکت NEC ژاپن) کشف شد [۱]. نانو لوله‌های کربنی، ساختارهای حلقوی تو خالی و متشکل از اتم‌های کربن

\*عهده دار مکاتبات: علی مقیمی

نشانی: دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم پزشکی

تلفن: ۰۹۱۲۲۱۳۰۱۲۴ پست الکترونیک: alimoghimi@iauvaramin.ac.ir

هستند که می‌توانند به شکل تک یا چند جداره آرایش یابند و دارای خواص فلزی و شبه رسانایی نیز هستند. نانو لوله‌های کربنی دارای سطح ویژه‌ی بسیار بالا، نفوذپذیری زیاد و پایداری مکانیکی و حرارتی خوبی هستند. اگر چه تخلخل‌های نانولوله‌های کربنی به‌طور قابل توجهی کوچک است. غشاهای نانو لوله‌ای نشان داده‌اند که به خاطر سطح داخلی صاف نانولوله‌ها، شدت جریان بیشتر یا یکسانی نسبت به تخلخل‌های بسیار بزرگتر دارند. این مواد بادوام و در مقابل گرما مقاومند و نیز تمیز کردن و استفاده‌ی مجدد از آن‌ها در فرایندهای تصفیه‌ای مانند آب و فاضلاب ساده است. غشاهای نانو لوله‌ای می‌توانند تقریباً تمام آلودگی‌های آب اعم از باکتری، ویروس، ترکیبات آلی و کدورات را حذف نمایند [۱].

مشخصه‌ی نانولوله‌های کربنی عبارت‌اند از سطح زیاد، توزیع منافذ تنگ، فشردگی کم و توانایی آنها در اتصال به گروه‌های عاملی. ترکیب این ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی باعث شده‌است که نانولوله‌های کربنی انتخاب مناسبی برای استخراج فاز جامد باشند. از نانولوله‌های کربنی در پیش‌تغلیظ ترکیبات آلی مختلفی مثل ترکیبات بیولوژیکی، داروها، آفت‌کش‌ها، فنول‌ها، نرم‌کننده‌ها، هیدروکربن‌های پلی‌آروماتیک، ترکیبات آلی فرار و سایر مواد استفاده شده‌است. نانولوله‌های کربنی برای پیش‌تغلیظ بسیاری از یون‌های فلزی غیر آلی نیز مورد استفاده قرار گرفته‌است. در مقاله چاپ شده جدیدی پیرزینسکا به بررسی کاربرد نانولوله‌های کربنی به‌عنوان ماده‌ای که در SPE برای حذف و غنی‌سازی آلاینده‌های آلی درون آب از آن استفاده می‌شود پرداخته‌است [۳-۱].

از خواص جذبی نانولوله‌های کربنی و کاربردهای شیمیایی آنها برای ایجاد روش‌های میکروجداسازی جدید استفاده شده‌است. این زمینه از نانو تکنولوژی که در حال رشد است می‌تواند به پیشرفت چشمگیری در شیمی تجزیه بینجامد. چنین تکنیک‌هایی می‌توانند در حل بسیاری از چالش‌های پیش روی شیمیدان‌های تجزیه‌ای ارزشمند واقع شوند. عمده‌ی کاربردهای نانولوله‌های کربنی در مورد مواد تجزیه‌شونده‌ی آلی است که این اساساً در نتیجه‌ی نیروهای واندروالس قوی بین نانولوله‌های کربنی و مواد آلی می‌باشد. جذب یون‌های فلزی و مواد تجزیه‌شونده آلی قطبی کوچک‌اندازه، به تیمارهای شیمیایی نانولوله‌های کربنی نیاز دارد تا آنها را به جاذب‌های قطبی تری تبدیل کند یا لازم است که به محلول نمونه، یک لیگاند کمپلکس‌کننده‌ی فلزی اضافه کرد. خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی با اسیدهای قوی، به‌منظور پاکسازی فلزات کمیاب می‌تواند به شکل‌گیری برخی از گروه‌های عاملی قطبی روی نانولوله‌های کربنی بینجامد [۱].

مس از جمله فلزاتی است که به وفور در پسابهای صنعتی و آب‌ها یافت می‌شود. بنابراین لازم است روش‌هایی برای اندازه‌گیری آن وجود داشته باشد. روش‌های مختلفی جهت اندازه‌گیری مقادیر کم مس استفاده شده‌است که می‌توان در مراجع [۲۸-۴] مشاهده نمود. هر یک از این روش‌ها دارای مزایا و معایب خود می‌باشند.

هدف از انجام این تحقیق، ارائه‌ی یک روش کارا، گزینش پذیر، ارزان و ساده برای ارزیابی مقدار مس (II) در نمونه‌های مختلف بوسیله برهمکنش بین نانو ذرات جاذب و مس (II) می‌باشد. ابتدا پیش‌تغلیظ انجام و به روش جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری‌ها انجام خواهد شد.

**۲. مواد و روش ها****۲-۱. مواد مورد نیاز**

تمامی اسید های مورد استفاده شامل اسید نیتریک، اسید سولفوریک و اسید استیک از شرکت مرک بوده و دارای درجه خلوص تجزیه ای می باشند. همچنین نانو لوله کربنی چنددیواره، پتاسیم کلرات و تری اتیلن تترا آمین نیز از شرکت Merck تهیه گردید.

**۲-۲. دستگاهها**

هیتراسیتر و همزن مغناطیسی مارک AREX، ترازوی دیجیتالی با دقت ۳ رقم اعشار مدل 360CY ساخت کشور لهستان، دستگاه سانتریفیوژ مارک Hettich و مدل A ۳۲ TOFIX، دستگاه pH متر مارک HANNA و مدل HI83141، دستگاه التراسونیک (Ultrasonic Cleaner) کمپانی ELMA آلمان، دستگاه آون خلاء مدل Memert ساخت کشور آلمان، شیکر مدل Fanazmagostar دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM، مدل 3200EM و ساخت شرکت KYKY، اسپکتروفتومتر FT-IR مدل Broker Tensor، دستگاه طیف سنجی جذب مرئی و فرابنفش مارک Shimadza و همچنین دستگاه طیف سنجی پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) مدل PW 1800 و ساخت کارخانه PHILIPS آلمان مورد استفاده قرار گرفت.

**۲-۳. روش تهیه نانو لوله های عامل دار شده کربو کسپل**

۰/۵۲۳ گرم از نانو لوله های کربنی چند دیواره خام به محلول ۱ به ۳ (حجمی) اسید نیتریک و اسید سولفوریک اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در یک حمام اولتراسونیک با فرکانس ۴۰ کیلو هرتز قرار گرفت و سپس ۲۴ ساعت در حال همزدن رفلاکس شد. محصول به دست آمده با آب مقطر شسته شد تا زمانی که pH زیر صافی به حدود ۷ برسد. فاز جامد جدا شده ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد و تحت خلاء خشک شد.

**۲-۴. آزمایش اولیه استخراج و بازیابی  $Cu^{2+}$  برای تعیین لیگاند مناسب**

روش استخراج و بازیابی یون مس به وسیله نانو لوله به شرح زیر می باشد: ۵۰ mL از محلول ۲ppm که در pH ۷ تنظیم شده را تهیه کرده و مقدار ۰/۱۰M نانو لوله و (۱۰۰ppm) ۱ mL لیگاند به آن اضافه گردید. مخلوط اصلی را به مدت ۱۵ دقیقه و با سرعت ۱۵۰ و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد درون شیکرمی گذاریم و سپس مخلوط را سانتریفیوژ کرده و غلظت آن به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای تعیین شد. یکبار دیگر همین آزمایش بدون اضافه کردن لیگاند انجام گردید.

**۲-۵. پارامتر های مؤثر بر استخراج و بازیابی  $Cu^{2+}$** 

برای یافتن شرایط بهینه و دستیابی به بیشترین راندمان استخراج و بازیابی، اثر عوامل مختلف از جمله اثر pH محلول، محلول شستشوی مناسب، حجم محلول شستشو، زمان استخراج و..... بررسی شدند. روش کار بدین صورت بود که یک پارامتر متغیر و سایر پارامتر ها ثابت در نظر گرفته شد.

**۲-۵-۱. اثر pH بر استخراج و بازیابی  $Cu^{2+}$** 

برای بررسی اثر pH بر روی جذب یون  $Cu^{2+}$  ابتدا تعدادی محلول ۲/۰ ppm به حجم ۵۰ mL نسبت به  $Cu^{2+}$  تهیه گردید که اثر محلول آبی روی بازیابی یون  $Cu^{2+}$  در محدوده pH ۲/۵ تا ۹ مورد بررسی قرار گرفت. برای تنظیم pH از محلول اسید نیتریک ۱/۰ M و آمونیاک ۱/۰ M استفاده گردید. روشی که برای تنظیم pH محلول بکار رفت بدین صورت بود که محلول‌های ۲ ppm را داخل بشر ریخته و الکتروود pH متر را در آن شناور نموده و با افزودن حجم‌های بسیار کم از اسید نیتریک ۱/۰ M و آمونیاک ۱/۰ M توسط پیپت، pH را در مقدار مورد نظر (۹ و ۸، ۷، ۶، ۵، ۴، ۳، ۲/۵) تنظیم می‌نماییم. پس از تنظیم pH محلول، به هر یک از محلول‌ها ۰/۱۰ g از نانو لوله کربنی عامل دار شده با کربوکسیلات اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه داخل شیکر گذاشته و سپس مخلوط فوق سانتریفیوژ گردید. سپس محلول بالای لوله آزمایش کنار گذاشته شد و غلظت  $Cu^{2+}$  در آن به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین گردید.

**۲-۵-۲. اثر مقدار نانو لوله جهت بازیابی  $Cu^{2+}$** 

ابتدا پنج محلول ۲/۰ ppm به حجم ۵۰ mL نسبت به  $Cu^{2+}$  درست کرده و داخل پنج ارلن ریخته و محلول‌ها را در pH ۷ (بهینه) تنظیم کرده و مقادیر متفاوت نانو لوله (۰/۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۳، ۰/۰۵، ۰/۱) بر حسب گرم اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه داخل شیکر قرار داده شد، سپس مخلوط‌های فوق سانتریفیوژ شده و محلول بالای لوله آزمایش به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله ایی تعیین گردید.

**۲-۵-۳. اثر نوع شوینده‌های مختلف جهت بازیابی  $Cu^{2+}$** 

ابتدا پنج محلول ۲/۰ ppm به حجم ۵۰ mL نسبت به  $Cu^{2+}$  تهیه و داخل پنج ارلن ریخته شد و محلول‌ها در pH ۷ (بهینه) تنظیم گردید سپس مقدار ۰/۰۵ گرم از نانو لوله کربنی عامل دار شده با کربوکسیل اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه داخل شیکر قرار داده شد، سپس مخلوط‌های فوق سانتریفیوژ و رسوب بدست آمده داخل ارلن‌ها ریخته شد و به آن‌ها ۷ mL از شوینده‌های زیر اضافه گردید  $HNO_3(1M)$ ،  $HNO_3(0.1M)$ ،  $HNO_3(0.01M)$ ،  $NaOH(0.1M)$ ،  $H_2SO_4(0.1M)$  و سپس داخل دستگاه شیکر به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شد، سپس مخلوط به دست آمده سانتریفیوژ گردید و غلظت  $Cu^{2+}$  محلول بالای لوله آزمایش به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله ایی تعیین شد.

**۲-۶. گستره خطی و نمودار کالیبراسیون**

برای تعیین گستره خطی ابتدا به داخل هفت عدد ارلن مایر مقدار ۲۵۰ میلی لیتر از محلول‌های (۲۰۰۰، ۱۰۰۰، ۶۰۰، ۲۰۰، ۵۰، ۱۰، ۵) نسبت به  $Cu^{2+}$  در pH ۷ تنظیم شده ریخته و به هر کدام ۰/۰۵ g از نانو لوله کربنی عامل دار شده با کربوکسیل اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه داخل شیکر همزده شد و سپس مخلوط، سانتریفیوژ گردید و در نهایت با اسید نیتریک ۰/۱ M شسته شد و به مدت

۱۰ دقیقه مجدداً داخل شیکر قرار داده شد در آخر مخلوط دوباره سانتیفریوژ گردید و جذب یون  $\text{Cu}^{2+}$  در محلول بالای لوله سانتیفریوژ به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله ایی تعیین گردید.

## ۲-۷. تعیین دقت و تکرار پذیری روش (%RSD)

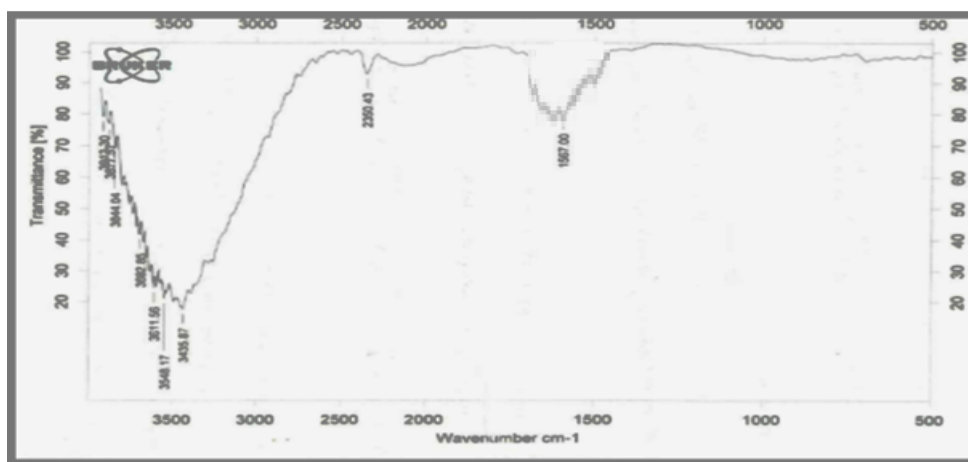
برای تعیین دقت، ابتدا داخل ۵ بشر ۵۰ mL از محلول ۲/۰ ppm به  $\text{Cu}^{2+}$  که در pH ۷ تنظیم شده ریخته و به هر کدام ۰/۰۵ گرم از نانو لوله کربنی عامل دار شده با کربوکسیل اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه داخل شیکر همزده شد و مخلوط را سانتیفریوژ نموده و در نهایت با اسید نیتریک ۰/۱M شسته و به مدت ۱۰ دقیقه مجدداً داخل شیکر قرار داده شد در آخر پس از سانتیفریوژ نمودن مخلوط، غلظت یون مس در محلول زیرصافی به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله ایی تعیین گردید.

## ۲-۸. کاربرد روی نمونه های حقیقی

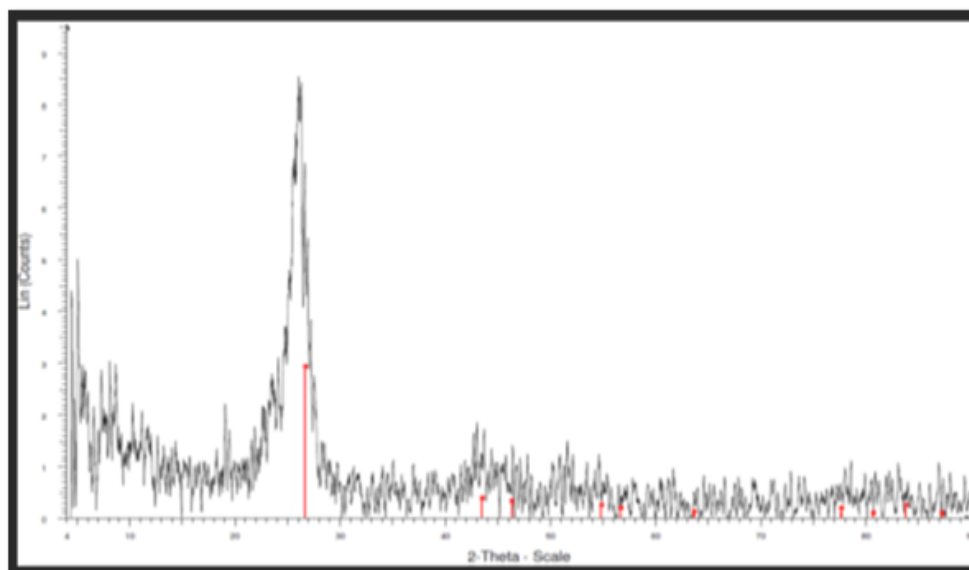
پس از اینکه روش استخراج با نانو لوله کامل شد و شرایط بهینه برای آن یافت شد چندین نمونه حقیقی آب مورد آنالیز قرار گرفت. نمونه های حقیقی که مورد مطالعه قرار گرفتند عبارتند از: آب رودخانه جاجرود در استان تهران با دمای ۱۱/۲ درجه سانتی گراد و pH برابر با ۹/۰۱۱ در تاریخ ۹۷/۱۱/۱۸ و در ساعت ۹:۴۵ صبح جمع آوری شد. آب پساب صنعتی در کارخانه رنگ اسلام شهر با دمای ۱۲/۳ درجه سانتی گراد و pH برابر با ۷/۹۶ در تاریخ ۹۷/۱۱/۱۸ در ساعت ۱۱ صبح جمع آوری شد و یک نمونه پساب صنعتی کارخانه سیمان با دمای ۳/۵ درجه سانتی گراد و pH برابر با ۶/۲۷ در تاریخ ۹۷/۱۱/۱۸ در ساعت ۱۰:۲۲ بعد از ظهر مورد تست واقع شدند. ابتدا ۳ بطری مناسب برای نمونه برداری برای هر کدام از نمونه ها آماده شد. درون بطری ها با آب معمولی و آب مقطر شسته شدند، پس از خشک شدن کامل بطری ها روی آن ها برچسب مناسب چسبانده شد. برای برداشتن نمونه های آب از بشرهای خشک و تمیز که قبلاً شسته شده بودند استفاده شد. برای شروع آنالیز نمونه ها، باید ذرات کلوئیدی و معلق آن ها گرفته شود، بدین منظور نمونه ها را از صافی  $0.45 \mu\text{m}$  عبور داده سپس ۱۰۰ mL از نمونه ها را داخل بشر می ریزیم pH آن ها برابر با ۷ تنظیم گردید و به هر نمونه نانو لوله اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه همزده و مخلوط را سانتیفریوژ نموده و در نهایت با اسید نیتریک ۰/۱M شسته و به مدت ۱۰ دقیقه مجدداً داخل شیکر قرار داده شد در آخر پس از سانتیفریوژ نمودن مخلوط، جذب یون مس در محلول زیرصافی به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین گردید. در مرحله اول، خود نمونه بدون هیچگونه یون مسی به دستگاه تزریق شد که در نمونه های آبی، دستگاه، جذبی را نشان نمی دهد. در واقع برای تعیین مقدار مشخصی از مس موجود در نمونه های آب از روش افزایش استاندارد استفاده شد و این مرحله مثل مرحله اول انجام شد، فقط به مقدار ۰/۵ mL از محلول ۱۰۰ ppm به  $\text{Cu}^{2+}$  به نمونه ها اضافه گردید و در آخر جذب یون مس در محلول زیرصافی به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله ایی تعیین گردید.

## ۳. نتایج و بحث

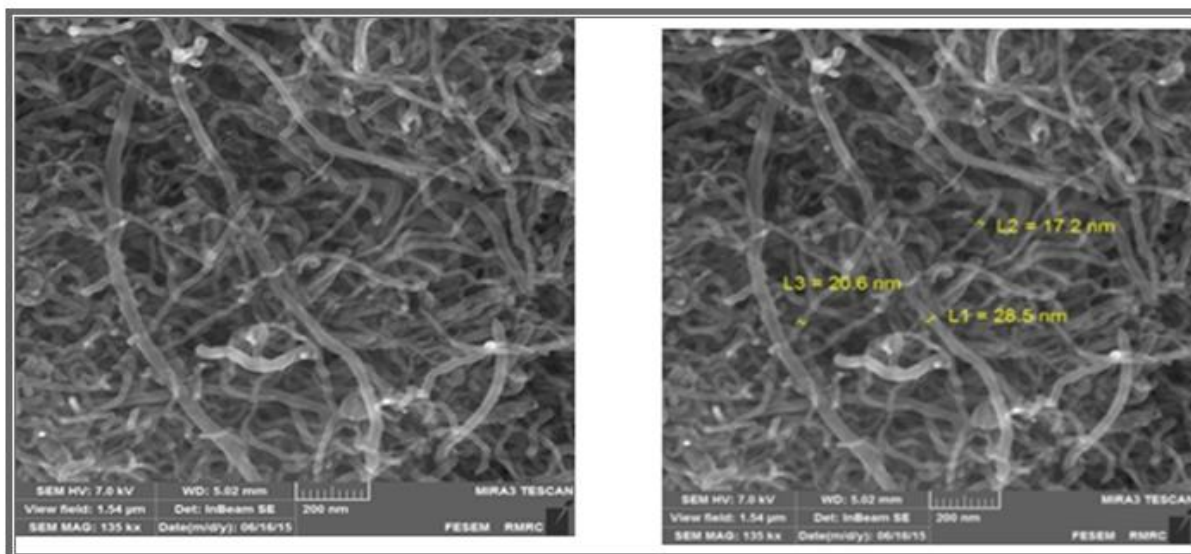
شکل ۱ طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانو لوله کربنی را نشان می‌دهد. این ترکیب دو نوار ارتعاش کششی مربوط به پیوند C-O متعلق به کربن متصل به گروه کربوکسیل می‌باشد که در ناحیه  $1559\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. از طرف دیگر می‌توان دو نوار ارتعاش کششی مربوط به پیوند C=O گروه کربوکسیل را در ناحیه  $1653\text{ cm}^{-1}$  ملاحظه کرد در نهایت یک ارتعاش قوی در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۳۴۰۹ متعلق به ارتعاش کششی پیوند O-H نیز دیده می‌شود. ظهور پیک‌های جذبی در  $1653\text{ cm}^{-1}$  و  $1019$  به طور واضح گروه‌های کربوکسیلیک اسید را روی نانو لوله‌های کربنی معرفی می‌کند.



شکل ۱. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانو لوله‌های کربنی قبل از جذب  $\text{Cu}^{2+}$



شکل ۲. تصویر مربوط به طیف XRD نانو لوله‌های کربنی قبل از جذب  $\text{Cu}^{2+}$



شکل ۳. تصاویر SEM مربوط به نانو لوله‌های کربنی قبل از جذب  $Cu^{2+}$

شکل ۲ الگوی پراش نانو لوله کربوکسیل را نشان می‌دهد که می‌توان پراش پیک  $\theta = 26/5$  را مشاهده کرد. در طیف XRD پیک مشاهده شده با پیک‌های مربوط به فاز ترکیب نانو لوله به طور کامل همخوانی دارد و با توجه به عامل دار بودن نانو لوله کربوکسیل باید انتظار یک پیک کوتاه داشته باشیم. که این مسئله به خوبی در طیف وجود دارد و دلیل قرار گرفتن گروه‌های کربوکسیل روی نانو لوله کربنی می‌باشد. جابه جایی در  $\theta = 26$  نشان دهنده جذب  $Cu^{2+}$  می‌باشد. همچنین شکل ۳ تصویر SEM قبل از جذب فلز مورد نظر بر روی نانو لوله کربنی کربوکسیل را نشان می‌دهد که می‌توان از تصاویر فوق نتیجه گرفت که ضخامت صفحات بیشتر شده است. همانطور که در شکل دیده می‌شود گروه عاملی کربوکسیل بر روی سطح نانو لوله کربنی به صورت نقاط روشن تر مشخص است.

### ۱-۳. بررسی استخراج و بازیابی $Cu^{2+}$ برای تعیین لیگاند مناسب

نتایج این بررسی در جدول ۱ نمایش داده شده است، همانطور که نتایج جدول نشان می‌دهد درصد بازیابی محلول بدون لیگاند بیشتر از محلول با لیگاند است.

جدول ۱. نتایج درصد بازیابی یون مس (II) برای تعیین لیگاند مناسب

نمونه	درصد بازیابی مس (II)
محلول (۱) بالیگاند	الف) ۸۴/۳۰ (۳/۵)
محلول (۲) بدون لیگاند	۸۵/۲ (۲/۰)

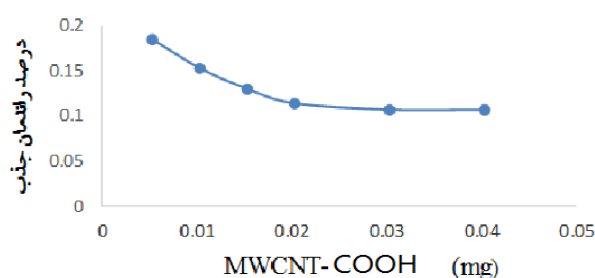
الف) RSD % اندازه گیری پس از سه بار تکرار

۲-۳. بررسی اثر pH بر استخراج و بازیابی یون  $\text{Cu}^{2+}$ 

نتایج این بررسی در شکل ۴ نمایش داده شد، همانطور که نتایج جدول نشان می دهد در  $\text{pH}=7$  بیشترین درصد بازیابی را داریم. درصد بازیابی در مقادیر  $\text{pH}>7$  توسط نانو لوله کاهش یابد و در  $\text{pH}<7$  بازیابی یون ها به طور کامل نمی تواند انجام گیرد.

۳-۳. بررسی اثر مقدار نانو لوله جهت بازیابی یون  $\text{Cu}^{2+}$ 

نتایج این بررسی در شکل ۴ نمایش داده شد، همانطور که نتایج نشان می دهد در مقدار  $0.02$  گرم از نانو لوله عامل دار شده کربوکسیله درصد جذب و بازیابی یون مس به حداکثر رسیده است و مقدار بهینه جذب در این شرایط بدست آمد. ظرفیت جذب  $10$  میلی گرم به ازای هر گرم جذب می باشد.



شکل ۴. جذب  $\text{Cu}^{2+}$  بر روی میلی گرم نانو لوله عامل دار شده کربوکسیله

۴-۳. بررسی اثر نوع شوینده های مختلف جهت بازیابی یون  $\text{Cu}^{2+}$ 

با توجه به نتایج جدول ۲ نمی توان از هیدروکسید سدیم به عنوان شوینده مناسب استفاده کرد و این باز قدرت شویندگی کامل ندارد، بنابراین از اسیدهای معدنی با غلظت های مشخص که عبارتند از  $\text{H}_2\text{SO}_4$  و  $\text{HNO}_3$  استفاده شد. نتایج جدول ۲ بیانگر آن است که اسیدهای مذکور قدرت شویش خوبی برای یون مس دارند، ولی درصد بازیابی اسید نیتریک نسبت به اسیدهای دیگر به مراتب بیشتر است. محیط اسیدی باعث حل شدن رسوب احتمالی و افزایش بازیابی این یون ها می شود ولی نتایجی که در مورد  $\text{HNO}_3$  حاصل شد نسبت به اسید  $\text{H}_2\text{SO}_4$  بهتر بود بطوری که محلول  $0.1\text{M}$  آن  $92/54$  درصد از یون مس را از روی جذب شستشو داد. به همین دلیل، برای ادامه مطالعات، اسید نیتریک  $0.1\text{M}$  به عنوان محلول شوینده مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۲. انتخاب شوینده مناسب جهت بازیابی یون  $\text{Cu}^{2+}$

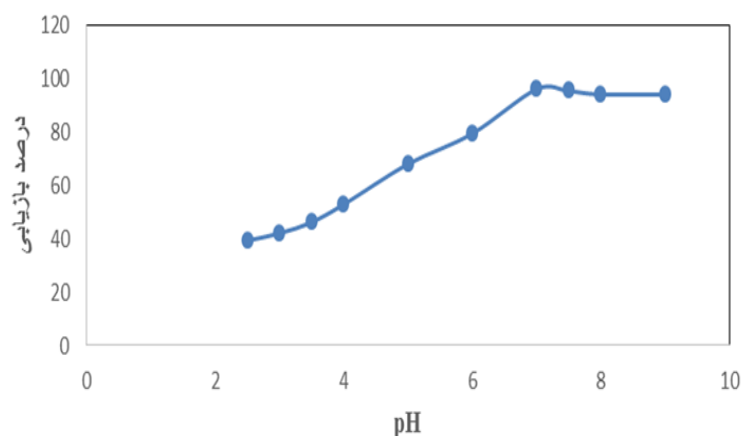
حلال	درصد واجذب
$0.1\text{M HNO}_3$	الف) $92/54(0.2)$
$0.1\text{M HNO}_3$	$75/04(0.5)$
$1\text{M HNO}_3$	$78/89(0.2)$
$0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$	$73/99(0.5)$
$0.1\text{M NaOH}$	$69/86(0.2)$

الف)  $RSD\%$  اندازه گیری پس از سه بار تکرار

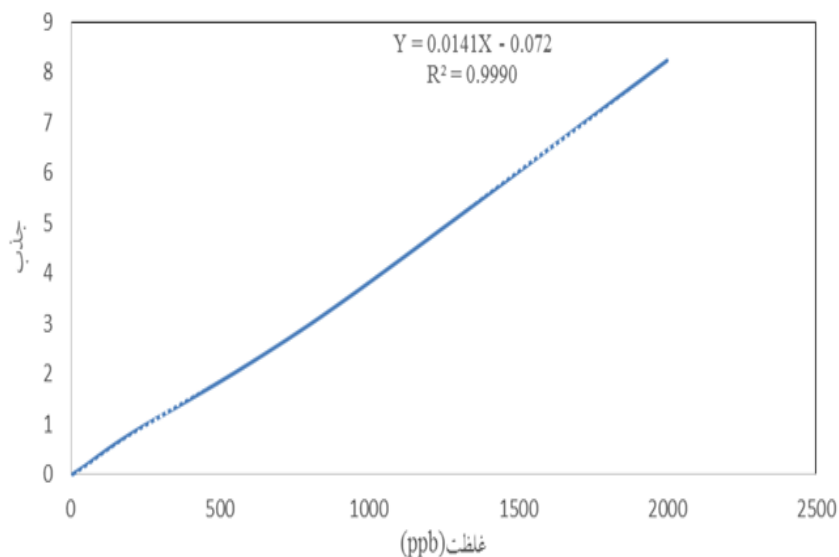


### ۳-۵. گستره خطی و نمودار کالیبراسیون روش

برای تعیین گستره خطی در تجزیه، لازم است یک نمودار کالیبراسیون رسم شود این نمودار در تمامی غلظت‌ها خطی نیست و عوامل متعددی سبب می‌شوند که نمودار کالیبراسیون در محدوده خطی باشد و از قانون بیر پیروی کند. با توجه به شکل ۶ منحنی کالیبراسیون روش به صورت زیر بدست آمد و معادله خط آن برابر  $Y=0.0141X-0.072$  و  $R^2=0.9990$  می‌باشد.



شکل ۵. منحنی تغییرات درصد بازایی یون مس نسبت به pH



شکل ۶. منحنی کالیبراسیون روش پیشنهادی

### ۳-۶. تعیین حد تشخیص روش

کمترین غلظت یا وزنی از نمونه که با حد اطمینان معین قابل اندازه‌گیری باشد را حد تشخیص می‌نامند. به عبارت دیگر، حد آشکار سازی یک روش، غلظتی از نمونه آزمایشی است که پاسخ دستگاهی مربوط به آن به طور معنی داری با پاسخ نمونه شاهد

متفاوت باشد و یا می توان گفت: غلظتی از نمونه آزمایشی که سیگنال آن معادل با سیگنال بلانک به علاوه سه برابر انحراف استاندارد حاصل از محلول باشد. مقدار حد تشخیص روش ( $LOD$ )  $0.07 \mu g.L^{-1}$  بدست آمد.

### ۳-۲. بررسی نتایج بدست آمده بر روی نمونه های حقیقی

پس از اینکه شرایط بهینه روش بدست آمد، به منظور بررسی قابل اجرا بودن روش روی نمونه های حقیقی، مقدار مس در چند نمونه مختلف از نمونه های آبی و بیولوژیکی در حجم حد (۵۰۰ میلی لیتر) مورد اندازه گیری قرار گرفت، در مرحله اول، بر روی نمونه بدون افزایش مقدار مشخصی از یون مس ( $II$ )، کار جذب و شستشو صورت گرفت و به دستگاه تزریق شد که مشخص گردید دستگاه جذب قابل توجهی را نشان نمی دهد. بار دوم با افزایش یون مس ( $II$ ) مطابق روش ارائه شده، تغلیظ و جداسازی انجام شد. در واقع برای تعیین مقدار مشخصی از مس موجود در نمونه های آب از روش افزایش استاندارد استفاده شد. نتایج این آنالیز در جدول ۳ نشان داده شده است. همچنان که دیده می شود در نمونه های آبی، در آب رودخانه جاجرود نسبت به نمونه های آبی مورد آزمایش مقدار بیشتری مس وجود دارد ولی در نمونه آب آشامیدنی شهرری مقدار کمتری مس موجود است، می توان به کارایی و قدرت پیش تغلیظ و اندازه گیری مس پی برد. در نمونه ی پساب صنعتی میزان قابل توجهی مس یافت شد که با دستگاه جذب اتمی شعله ای بررسی شده است و این دستگاه می تواند برای اندازه گیری مس در نمونه های آبی به کار رود.

جدول ۳. نتایج اندازه گیری مس در نمونه های حقیقی

نمونه	میکروگرم کادمیوم اضافه شده	جذب اتمی (شعله)	جذب اتمی (کوره)
آب شهر	۰	$N.D$ <sup>الف</sup>	$N.D$
	۲۰/۰۰	۲۰/۰۹ (۲/۳) <sup>ب</sup>	۲۱/۰۸ (۳/۸)
آب رودخانه جاجرود	۰	۱۵/۰۲ (۲/۴)	۱۶/۰۹ (۲/۳)
	۲۰/۰۰	۳۶/۵ (۱/۴)	۳۵/۴۵ (۲/۵)
پساب کارخانه رنگ اسلام شهر	۰	۴۷/۰۷ (۱/۷)	۴۶/۱۲ (۳/۱)
	۲۰/۰۰	۶۲/۱۲ (۱/۷)	۶۲/۱۹ (۲/۲)
پساب دانشگاه شهرری	۰	۳۹/۰۳ (۲/۶)	۳۹/۱۷ (۱/۶)
	۲۰/۰۰	۴۹/۰۸ (۲/۶)	۴۹/۸۰ (۲/۵)
نمونه سنتزی حاوی یونهای $Co^{2+}, Cu^{2+}, Na^+, Al^{3+}$ به غلظت $0.2 \mu g$	۰	$N.D$	$N.D$
	۲۰/۰۰	۳۷/۵۹ (۲/۵)	۳۷/۶۰ (۳/۰)

الف) Not Detect (قابل تشخیص نیست).

ب) RSD مربوط به سه بار تکرار آزمایش است.

## ۳-۸. مقایسه‌ای بین روش ارائه شده و روش‌های دیگر

مقایسه روش پیشنهادی با روش‌های زیر نشان می‌دهد روش پیشنهادی به دلیل این که دارای مقدار حد تشخیص و انحراف استاندارد نسبی کمتری نسبت به دیگر روش‌ها است روش دقیق، ساده‌تر و سریع‌تر می‌باشد. روش پیشنهاد شده یکی از بهترین سیستم‌ها برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم یون‌های فلزی از جمله مس در نمونه‌های آبی می‌باشد. نکته دیگر در به کارگیری جاذب نانو لوله این است که می‌توان به جای استفاده از لیگاند پیشنهادی لیگاندهای دیگر را روی نانو لوله قرار داد که بتواند یون‌های معدنی را جذب و مقادیر ناچیز فلز سنگین را تعیین کرد. می‌توان انواع لیگاندها را با توجه به خصوصیاتشان به کار برد که نسبت به یک یا چند یون گزینش پذیر عمل نمایند و با استفاده از این مجموعه اقدام به پیش تغلیظ و اندازه‌گیری کاتیون‌ها نمود. با استفاده از کوره گرافیتی و دستگاه ICP-AES و ICP-Mass و دستگاه‌های دیگر می‌توان مقادیر کم مس را با استفاده از این جاذب اندازه‌گیری کرد و حد تشخیص کمتری بدست آورد (جدول ۶).

جدول ۶. مقایسه‌ای بین روش ارائه شده و روش‌های دیگر

روش	ناحیه خطی بودن منحنی کالیبراسیون (LDR) ppb	فاکتور تغلیظ	انحراف استاندارد نسبی	حد تشخیص $\mu\text{g.L}^{-1}$	مرجع
<i>On-line Solvent extraction-GFAAS</i>	۶-۳۰۰	۲۴/۶	۳/۲	۲/۸	۳۰
<i>Co-precipitation GFAAS</i>	۱۰۰-۴۰۰	۱۰۰	۳/۲	۲/۹	۳۱
<i>On-line SPE GFAAS</i>	۲۰-۲۰۰	۵۹/۴	۱/۳	۱/۳	۳۲
<i>CPE-GFAAS</i>	۰-۲۰/۰	۵۰	۲/۱	۵/۹	۳۳
<i>FAAS</i>	۱۰-۲۰۰۰	۳۰	۱/۷۹	۰/۰۷	روش پیشنهادی

## ۴. نتیجه‌گیری

روش ارائه شده نسبت به روش‌هایی که قبلاً برای جداسازی و اندازه‌گیری مس (II) گزارش شده بود دارای مزایای قابل توجهی است که این مزایا عبارتند از اینکه: این روش ساده و ارزان بوده و به سرعت برای نمونه‌های محیطی شامل آب طبیعی بکار می‌رود. در ضمن استفاده از حلال آلی، سمی و گران قیمت را به حداقل می‌رساند. همچنین طراحی و توسعه این روش برای پیش تغلیظ، جداسازی و اندازه‌گیری یون مس (II) با توجه به اهمیت آن در صنایع مختلف و کم بودن غلظت این یون در اکثر نمونه‌ها یک نیاز اساسی است. پژوهش اخیر نشان داد که اندازه‌گیری یون مس (II) در حد قابل قبولی بدون دخالت گونه مزاحم دیگری صورت می‌گیرد و بنابراین روش ارائه شده می‌تواند به سهولت در اندازه‌گیری مقدار مس (II) در نمونه‌های آبی بکار رود.

## ۵. مراجع

- [1] Mittal, G., Dhand, V., Rhee, K.Y., Park, S.J. and Lee, W.R., 2015. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, pp.11-25.
- [2] Berber, S., Kwon, Y.K. and Tománek, D., 2000. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physical review letters*, 84(20), p.4613.
- [3] Abbas, A., Al-Amer, A.M., Laoui, T., Al-Marri, M.J., Nasser, M.S., Khraisheh, M. and Atieh, M.A., 2016. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology*, 157, pp.141-161.
- [4] Oh, H. and Choi, H., 2000. Atomic spectrophotometric determination of iron, cobalt and copper after separation and preconcentration by adsorption of their ternary complexes with nitroso-R salt and cetyltrimethylammonium bromide onto benzophenone. *Analytical sciences*, 16(2), pp.183-185.
- [5] Parker, M.M., Humoller, F.L. and Mahler, D.J., 1967. Determination of copper and zinc in biological material. *Clinical chemistry*, 13(1), pp.40-48.
- [6] Zhao, R.S., Diao, C.P., Chen, Q.F. and Wang, X., 2009. Sensitive determination of amide herbicides in environmental water samples by a combination of solid-phase extraction and dispersive liquid-liquid microextraction prior to GC-MS. *Journal of separation science*, 32(7), pp.1069-1074.
- [7] Moghimi, A., 2018. Separation of Trace Amount Cu (II) Using Octadecyl Silica Membrane Disks-Nano Graphene Modified N, N-disalicylideneethylenediamine. *Journal of Chemical Health Risks*, 4(2).
- [8] Arpadjan, S., Vuchkova, L. and Kostadinova, E., 1997. Study of the adsorption behavior of heavy metal ions on nanometer-size titanium dioxide with ICP-AES. *Analyst*, 122, pp.243-250.
- [9] Fathi, R., Moghimi, A. and Abdouss, M., 2016. Preconcentration of Cu (II) with magnetic nanocomposite sorbents prior to determination by Flame Atomic Absorption Spectrometer. *Int. J. Bio-Inorg. Hybr. Nanomater*, 5(2), pp.129-139.
- [10] Moghimi, A., 2013. Separation and determination of trace amounts of Pb (II) ions in water samples using organic solution-processable functionalized-nano graphene. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 7(1), pp.12-20.
- [11] Ghaedi, M., Ahmadi, F. and Shokrollahi, A., 2007. Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), pp.272-278.
- [12] Yao, J., Zhang, K., Zhu, H., Ma, F., Sun, M., Yu, H., Sun, J. and Wang, S., 2013. Efficient ratiometric fluorescence probe based on dual-emission quantum dots hybrid for on-site determination of copper ions. *Analytical chemistry*, 85(13), pp.6461-6468.
- [13] Lin, M., Hu, X., Ma, Z. and Chen, L., 2012. Functionalized polypyrrole nanotube arrays as electrochemical biosensor for the determination of copper ions. *Analytica chimica acta*, 746, pp.63-69.
- [14] Shrivastava, K. and Jaiswal, N.K., 2013. Dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of copper in cereals and vegetable food samples using flame atomic absorption spectrometry. *Food chemistry*, 141(3), pp.2263-2268.
- [15] Gouda, A.A. and Amin, A.S., 2014. Cloud-point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of trace quantities of copper in food, water and biological samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 120, pp.88-96.
- [16] Wang, Y., Zhang, C., Chen, X., Yang, B., Yang, L., Jiang, C. and Zhang, Z., 2016. Ratiometric fluorescent paper sensor utilizing hybrid carbon dots-quantum dots for the visual determination of copper ions. *Nanoscale*, 8(11), pp.5977-5984.

- [17] Karadaş, C. and Kara, D., 2017. Dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic drop for preconcentration and determination of trace amounts of copper by flame atomic absorption spectrometry. *Food chemistry*, 220, pp.242-248.
- [18] Moghimi, A. and Yousefi Siahkalrodi, S., 2018. Extraction and Determination of Pb (II) by Organic Functionalisation of Graphenes Adsorbed on Surfactant Coated C18 in Environmental Sample. *Journal of Chemical Health Risks*, 3(3).
- [19] Yari, M. and Moghimi, A., 2016. Preparation of Modified Magnetic Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Chitosan/Graphene Oxide for the Preconcentration and Determination of Copper (II) Ions in Biological and Environmental Water Samples Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Oriental Journal of Chemistry*, 32(3), pp.1659-1669.
- [20] Ghasemi, M., Moghimi, A., Karimi, M.A. and Mozaffari, S., 2018. Solid-phase Extraction Using Modified Carbon Nanotube and Cupferron Ligand for Preconcentration and Determination of Trace Amounts of Copper in Real Samples. *Journal of Applied Chemical Research*, 12(3), pp.22-30.
- [21] Moghimi, A., 2016. Review of preconcentration and solid phase extraction for the determination of trace Lead. *Int. J. Bio-Inorg. Hybrid Nanomater*, 5(1), pp.5-18.
- [22] Deshmukh, M.A., Celiesiute, R., Ramanaviciene, A., Shirsat, M.D. and Ramanavicius, A., 2018. EDTA\_PANI/SWCNTs nanocomposite modified electrode for electrochemical determination of copper (II), lead (II) and mercury (II) ions. *Electrochimica Acta*, 259, pp.930-938.
- [23] Yu, Y., Wang, P., Zhu, X., Peng, Q., Zhou, Y., Yin, T., Liang, Y. and Yin, X., 2018. Combined determination of copper ions and  $\beta$ -amyloid peptide by a single ratiometric electrochemical biosensor. *Analyst*, 143(1), pp.323-331.
- [24] Wang, H., Lu, Q., Li, M., Li, H., Liu, Y., Li, H., Zhang, Y. and Yao, S., 2018. Electrochemically prepared oxygen and sulfur co-doped graphitic carbon nitride quantum dots for fluorescence determination of copper and silver ions and biothiols. *Analytica chimica acta*, 1027, pp.121-129.
- [25] de Sousa, J.M., Couto, M.T. and Cassella, R.J., 2018. Polyurethane foam functionalized with phenylfluorone for online preconcentration and determination of copper and cadmium in water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 138, pp.92-97.
- [26] Frag, E.Y. and Hameed, R.A., 2019. Preparation, characterization and electrochemical application of CuNiO nanoparticles supported on graphite for potentiometric determination of copper ions in spiked water samples. *Microchemical Journal*, 144, pp.110-116.
- [27] Khairy, G.M. and Duerkop, A., 2019. Dipsticks and sensor microtiterplate for determination of copper (II) in drinking water using reflectometric RGB readout of digital images, fluorescence or eye-vision. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 281, pp.878-884.
- [28] Duran, S.T. and Karagözler, A.E., 2019. Comparison of plain and indoline modified mercury film electrodes for determination of lead, cadmium and copper in urine samples by anodic stripping voltammetry. *Polymer Bulletin*, 76(5), pp.2411-2425.
- [29] Oliveira, P.R., Lamy-Mendes, A.C., Rezende, E.I.P., Mangrich, A.S., Junior, L.H.M. and Bergamini, M.F., 2015. Electrochemical determination of copper ions in spirit drinks using carbon paste electrode modified with biochar. *Food chemistry*, 171, pp.426-431.

## Solid Phase Extraction of Copper (II) in industrial waste water from Islamshahr by carboxylic acid-bearing carbon nanotubes and its determinate with flame atomic spectroscopy

Ali Moghimi<sup>1\*</sup>, Mohsen Shabani<sup>2</sup>, Mohammad Yari<sup>3</sup>, Reza Raisi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Islamic Azad University, Tehran Medical Branch, Tehran, Iran

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Varamin(Pishva) Branch, Islamic Azad University, Varamin, Iran

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Islamshahr Branch, Islamic Azad University, Islamshahr, Iran

Submitted: 13 February 2019, Revised: 14 April 2019, Accepted: 20 April 2019

### Abstract

The increasing expansion of nanotechnology or nanotechnology, and the use of nanoparticles and fine chemicals in modern technologies has increased. In this research, a simple, sensitive and reliable method for extraction and pre-loading, and rapid and easy determinate of copper (II) ions in industrial wastewater from Islamshahr factories, by carboxyl-carbohydrate nanotubes. In order to improve the extraction and pre-concentration operation, The concentration of ions in the solution was determined by spectrophotometric method. The effective parameters on extraction, which are: pH, amount and type of solvent, extraction time and the effect of other ions were optimized. preconcentration factor of 30, limit of detection (LOD) 0.07  $\mu\text{g.L}^{-1}$  and relative standard deviation of %1.75.

**Keywords:** carboxylic-carbohydrate carbon nanotubes, flame atomic absorption spectrophotometry, ion Cu(II).

\*Corresponding author : Ali Moghimi

Adress: Department of Chemistry, Islamic Azad University, Tehran Medical Branch, Tehran, Iran

Tel: 09122130124

E-mail: alimoghimi@iauvaramin.ac.ir