



حذف و تعیین سرب (II) با استفاده از دیسک‌های نانو مغناطیسی اصلاح شده اکتادسیل سیلیکا با دی اکتیل فتالات به روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی

علی مقیمی*^۱، میلاد آبنیکی^۲، مهناز قمی^۱

^۱دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم پزشکی

^۲دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین-پیشوا

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۲/۲۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۴/۱۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۶/۲۷

چکیده

در این مطالعه روشی سریع و آسان به منظور حذف و تعیین کمی از یون های سرب (II) با استفاده از دیسک‌های نانومغناطیسی اکتادسیل سیلیکا که توسط نانوذرات اکسید آهن همراه با دی اکتیل فتالات اصلاح شده و به صورت مغناطیسی درآمده است و با روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی مورد مطالعه قرار گرفت. این فرایند با ایجاد یک کمپلکس در سطح دیسک ENVI-18 انجام شده است و برای استخراج گونه‌های جذب شده در سطح دیسک حداقل مقدار حلال های آلی استفاده شده است. شویس دیسک‌ها در این روش قابل توجه و کمی است. در این تحقیق اثرات یون مزاحم، pH، مقدار لیگاند، حلال شویشی مناسب و سرعت جریان نمونه نیز مورد مطالعه قرار گرفت. بیشترین ظرفیت جذبی برای جاذب مطالعه شده به منظور جذب یون‌های سرب (II) ۳۷۰ میکروگرم بدست آمده است. حد تشخیص این روش برای یون‌های سرب (II) ۵/۸ نانوگرم بر لیتر بدست آمد. این روش برای استخراج و بازیابی سرب (II) در نمونه‌های مختلف آبی استفاده شد.

واژه های کلیدی: پیش تغلیظ فلزات سنگین، استخراج، دیسک‌های نانو مغناطیسی، اثرات یون تداخلی.

۱. مقدمه

روشهای مختلف استخراج، به ویژه میکرو استخراج مایع-مایع از یونهای فلزات سنگین در حضور لیگاندهای مختلف نظر قابل توجهی از محققان را به خود جلب کرده است. با این حال، استفاده از تکنیک‌های کلاسیک استخراج برای حذف یونهای فلزات سنگین معمولاً زمان‌بر و وقت گیر است و برای جداسازی به مقدار زیادی حلال آلی با خلوص بالا نیاز دارد. در همین حال، چندین

*عهده دار مکاتبات: علی مقیمی

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

پست الکترونیک: E-mail:alimoghimi@iauvaramin.ac.ir

تلفن: ۰۲۱۳۶۷۲۵۰۱۱

روش دیگر برای حذف و استخراج یون‌های سرب (II) توسط کروماتوگرافی مایع، شناورسازی، استخراج مایع فوق بحرانی و استخراج SPE با استفاده از کارتریج‌های دیسک پیشنهاد شده است [۱-۳].

روش استخراج فاز جامد (SPE) به عنوان یک روش کارآمد و در حال رشد به منظور آماده‌سازی آسان برای کاربردهای تجزیه‌ای شناخته شده است. این روش برخلاف روشهای LLE کلاسیک دارای ویژگی‌هایی از جمله کاهش استفاده از حلال، کاهش هزینه‌های دفع حلال و همچنین پایین آمدن زمان استخراج برای جداسازی نمونه می‌باشد. در سال‌های گذشته، از دیسک‌های سیلیسی SPE پیوندی با اکتادسیل برای تعیین و استخراج ترکیبات آلی مختلف از ماتریس‌های بیولوژیکی استفاده شده است [۴-۶]. علاوه بر این، دیسک‌های SPE توسط لیگاندهای مناسب اصلاح شده و با موفقیت برای استخراج انتخابی و حذف یون‌های فلزات سنگین استفاده می‌شود [۷-۱۰].

در این مطالعه یک روش آسان، بسیار حساس و کارآمد برای استخراج انتخابی و پیش‌تغلیظ مقادیر بسیار کم سرب (II) از محیط‌های آبی با دیسک‌های نانو مغناطیسی اصلاح شده اکتادسیل سیلیکا با دی‌اکتیل فتالات انجام شده است.

۲. روش‌های محاسباتی

۲-۱. مواد مورد نیاز

تمام اسیدها مورد استفاده دارای خلوص تجزیه‌ای بوده و به همراه حلالهای متانول و کلروفرم از شرکت Merck آلمان تهیه شده است. نمک‌های نیترات لیتیوم، سدیم، پتاسیم، باریم، روی، نیکل، کلسیم، باریم، روی، استرانسیم، سرب، کبالت (II) و مس (II) در بالاترین خلوص و از شرکت Merck آلمان استفاده شده‌اند. در طول آزمایش از آب دو بار تقطیر استفاده شده است.

۲-۲. دستگاه‌های مورد استفاده

تعیین مقدار یون‌های سرب (II) در نمونه‌های آنالیزی توسط یک طیف‌سنج جذب اتمی مجهز به لامپ کاتدی مدل Varian spectra انجام شد. استخراج SPE توسط دیسک‌های غشایی (ذرات ۳۰ میکرومتر، اندازه منافذ ۷۰ انگستر) تهیه شده از Supelco همراه با دستگاه فیلتراسیون Millipore مجهز به پمپ خلا استفاده شد. اندازه‌گیری pH توسط یک pH متر مدل ATC انجام شد.

۲-۳. روش تهیه نانو جاذب مغناطیسی

نانوجاذب مغناطیسی Fe_3O_4 بدین روش سنتز شد که: ۶ گرم از نمونه $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و ۴ گرم $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. ۲۵ میلی‌لیتر از محلول سود به آرامی به محلول فوق اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت بهم خورد. پس از افزودن کامل NaOH، رسوب سیاه تشکیل می‌شود و سپس چندین بار با آب دیونیزه شسته شده و با کمک یک میدان مغناطیسی جمع‌آوری می‌شود و سپس در کوره با دمای ۷۰ درجه سانتیگراد خشک می‌شود.

۲-۴. تهیه دیسک‌های نانو مغناطیسی اصلاح شده اکتادسیل سیلیکا با دی اکتیل فتالات

۲۰ میلی‌لیتر دی اکتیل فتالات به ۱۰ گرم جاذب از مرحله قبل اضافه شد و این مخلوط در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت گرم شده و محصول بدست آمده فیلتر شد، با محلول متانول شسته شد و سپس به صورت رسوب جدا شده با میدان مغناطیسی جمع‌آوری و سپس در کوره (۷۰ درجه سانتیگراد) خشک شد.

۲-۵. آماده سازی دیسک

دیسک با متانول (۱۰ میلی لیتر) برای از بین بردن تمام آلودگی‌های ناشی از روند ساخت در دستگاه قرار داده شد. سپس، دیسک با عبور هوا برای چند دقیقه خشک شد. برای اطمینان از استخراج بهینه آنالیت‌های مورد نظر، دیسک مجدداً با متانول (۱۰ میلی لیتر) شسته شد، بلافاصله با آب (۱۰ میلی لیتر) و بدون خشک شدن دیسک، شستشو شد. مرحله قبل از استخراج، سطح دیسک از قبل خیس می‌شود. عملکرد نامناسب این مرحله باعث کندی سرعت جریان و بازده ناچیز آنالیت می‌شود. قبل از افزودن نمونه، هرگونه تماس هوا با سطح دیسک خودداری شده است.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. بررسی نقش لیگاند

برخی از آزمایشات اولیه برای بررسی عدم وجود یا حضور دیسک‌های نانو مغناطیسی اصلاح شده اکتادسیل سیلیکا با دی اکتیل فتالات در استخراج کمی یون‌های سرب انجام شده است. کاملاً مشخص گردید که دیسک غشایی به تنهایی هیچ تمایلی برای نگهداری یون‌های سرب (II) نشان نداده است، اما حضور دیسک‌های نانو مغناطیسی اصلاح شده اکتادسیل سیلیکا با دی اکتیل فتالات با نمونه‌های آبی حاوی یون‌های سرب (II) (۱۰۰ میلی لیتر) منجر به استخراج یون سرب شده است. مورد بعدی به احتمال زیاد وجود تعامل چشمگیر بین یون‌های سرب (II) و نانو جاذب مغناطیسی نسبت داده می‌شود. لازم به ذکر است که تشکیل کمپلکس‌های پایدار بین سرب (II) و نانو جاذب مغناطیسی در $\text{pH}=2$ شاید به دلیل مکانیسم تشکیل جفت یون باشد. با این حال، در pH بالاتر از ۲، بازیابی یون‌های سرب (II) بسیار ناچیز است.

۳-۲. انتخاب شوینده

برای انتخاب مناسب‌ترین حلال شستشو برای رهاسازی یون‌های سرب (II) نگهداری شده روی دیسک‌ها، ۵ میلی لیتر از حلال‌های مختلف غیر آلی (حاوی ۱۰٪ حجمی متانول) و حلال‌های آلی مختلف مورد آزمایش قرار گرفته شد. داده‌ها در جدول ۱ آورده شده است. همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، بهترین حلال‌های شستشو متانول (۲ میلی لیتر) و اتانول (۵ میلی لیتر) هستند که منجر به شستشوی یون‌های سرب (II) از دیسک می‌شود. وجود حلال متانول در حلال دیگر باعث بهبود تماس حلال با سطح آبنگیز دیسک می‌شود.

جدول ۱. انتخاب مناسب‌ترین حلال شستشو برای رهاسازی یون‌های سرب (II)

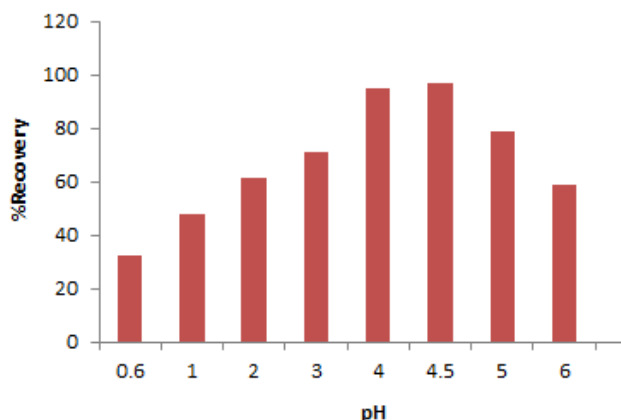
حلال شوینده	درصد بازیابی		
	۲ میلی لیتر	۵ میلی لیتر	۱۰ میلی لیتر
استونیتریل	۴۲/۷(۳/۲)	۵۲/۷(۱/۵)	۴۸/۳(۵/۶)
متانول اسیدی	۴۹(۲/۱)	۷۳(۲/۰)	۷۷(۴/۳)
متانول با آمونیاک	۵۷ (۲/۳)	۷۷/۴(۱/۲)	۷۸/۹(۳/۰)
متانول	۸۴(۲/۵)	۸۹/۷(۲/۶)	۹۰/۴(۲/۴)
اتانول	۸۳/۵(۳/۲)	۹۱/۹(۱/۵)	۹۰/۴(۱/۹)

اعداد داخل پرانتز مقدار انحراف استاندارد نسبی برای پنج بار تکرار است.

۳-۳. اثر pH

pH تمام محلول‌های نمونه با ساخت بافر مورد نظر طبق منابع ذکر شده انجام شده است [۱۱-۱۲]. بر همین اساس با افزودن بافر مناسب (استات سدیم، سدیم دی هیدروژن فسفات، اسید کلریدریک، اسید استیک و دی سدیم هیدروژن فسفات) به مقادیر مختلف بین ۹-۲ تغییر داده شد و سپس این نمونه‌ها از داخل دیسک‌ها عبور کردند [۱۳].

سرانجام، یون‌های سرب (II) توسط محلول‌های اتانول خالص یا متانول و به دنبال آن تعیین یون‌های سرب (II) شسته شده و توسط طیف سنج اتمی شعله تعیین شدند. سپس، درصد بازده در مقادیر مختلف pH تعیین شد (شکل ۱). همانطور که نتایج در شکل ۱ در pH = 4.0-4.5 نشان داده شده است، بازدهی کاملی حاصل شده است. با این حال، در مقادیر pH بالاتر، درصد بازدهی کاهش می‌یابد. این بدان دلیل است که در یک محلول اسیدی با پروتونه شدن دیسک نانومغناطیس، تمایل کمی برای احتباس بین سرب (II) و نانوجاذب وجود دارد، در حالی که در pH > 5، سرب (II) برای تولید هیدروکسید سرب (II) واکنش می‌دهد. اثر حلال‌ها در مقدار بازده به عنوان تابعی از pH مقایسه شده و در شکل ۱ نشان داده شده است. با این حال، سایر حلال‌های آلی به دلیل حلالیت محدودشان و تشکیل دو فاز با محلول‌های آبی و درگیری با شعله مورد آزمایش قرار نگرفته‌اند.



شکل ۱. تأثیر pH نمونه و حلال بر روی درصد بازیابی سرب (II).

۳-۴. میزان اثر گونه آنیون مزاحم

برای بررسی اثر آنیون مزاحم در بازیابی یونهای سرب (II) توسط دیسک‌های اصلاح شده، آنیون‌های مختلف در جدول ۱ آزمایش شده‌اند، به طور آشکار مشاهده می‌شود که وجود آنیون مزاحم به شدت بر نگهداری یونهای سرب (II) توسط دیسک تأثیر می‌گذارد. نتایج همچنین نشان می‌دهد که نانوجاذب مغناطیسی به عنوان گونه‌ای خنثی در محدوده pH، حدود ۴ تا ۴/۵ عمل می‌کند، به طوری که یونهای سرب (II) به عنوان مجموعه‌های جفت یون توسط دیسک‌های غشایی حفظ می‌شوند. همانطور که نشان داده شده، یون استات حداکثر کارآمدی به عنوان آنیون مزاحم برای استخراج یونهای سرب (II) است.

آنیون مزاحم	% بازیابی
Cl ⁻	20.0
Br ⁻	21.2
ClO ₄ ⁻	30.9
SCN ⁻	39.2
Picrate	64.7
Acetate	87.4

جدول ۱. درصد بازیابی یونهای سرب (II) از دیسک غشایی اصلاح شده در حضور ۰/۰۱ مولار از انواع آنیون‌های مزاحم

۳-۵. تجزیه و تحلیل نمونه‌های آبی

برای ارزیابی کاربرد روش در نمونه‌های واقعی، از این روش برای حذف و تعیین یونهای سرب (II) از نمونه‌های مختلف آبی استفاده شد. نمونه‌ها شامل آب لوله‌کشی (شهر تهران)، آب باران (تهران)، آب برف (تهران) و آب دریا (دریای کاسپین) می‌باشد و نمونه‌ها مورد آزمایش قرار گرفته‌اند و بر اساس اطلاعات بدست آمده یونهای سرب (II) اضافه شده می‌توانند به طور کمی از نمونه‌های آبی مورد استفاده بازیابی شوند.

۴. نتیجه گیری

نتایج ارائه شده در این مطالعه به خوبی استخراج فاز جامد از مقدار بسیار کم از یون سرب (II) در نمونه‌های آبی توسط دیسک‌های غشایی اکتادسیل سیلیکا اصلاح شده نانومغناطیسی شده را نشان می‌دهد که توسط جذب اتمی شعله تعیین شده است. این روش برای تعیین یون سرب (II) در نمونه‌های آبی، روشی آسان، قابل اعتماد و دقیق می‌باشد. علاوه بر این، روش پیشنهادی در مقایسه با روش‌های معمول برای تعیین یونهای سرب (II) بدون تداخل بوده است. این روش می‌تواند با موفقیت برای جداسازی و حذف یون‌های سرب (II) در مخلوط‌های مختلف استفاده شود. حد تشخیص برای این روش ۵/۸ نانوگرم بر لیتر و محدوده کارکرد خطی ۲۴ نانوگرم بر لیتر برای یونهای سرب (II) بدست آمده است. همچنین دقت روش برابر با ۲/۲ درصد بدست آمده است. حد تشخیص روش چقدر است.

۵. مراجع

- [1] Moghimi A. Solid phase extraction of trace amount of Cu (II) using functionalized-graphene. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 87 (2013) 1851-8
- [2] Modo M, Hoehn M, Bulte JW. Cellular MR imaging. *Molecular imaging* 4 (2005)1154-1162.
- [3] Moghimi A, Yari M. Review of procedures involving separation and Solid Phase Extraction for the determination of cadmium using spectrometric techniques. *Journal of Chemical Reviews* 1 (2019) 1-18
- [4] Pawliszyn J. Solid phase microextraction: theory and practice: John Wiley & Sons; 1997.
- [5] Moghimi A. Detection of trace amounts of Pb (II) by schiff base-chitosan-grafted multiwalled carbon nanotubes. *Russ J Phys Chem A* 87 (2013) 1203-1209
- [6] مقیمی علی، آبنیکی میلاد. استخراج فاز-جامد پخشی برای پیش تغلیظ پساب رنگی در نمونه‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی مغناطیسی اصلاح شده با کیتوسان، شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی، ۱۹ (۲۰۱۹) ۶۸-۶۱
- [7] مقیمی علی، استخراج فاز جامد برای اندازه گیری مقادیر ناچیز کادمیوم (II) در پسابهای صنعتی توسط عامل دار شدن نانو گرافن اکساید ۲-آمینو پیریدین با طیف سنجی جذب اتمی شعله ای. شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی، ۲۴ (۲۰۲۰) ۷۱-۵۲
- [8] Hutchinson DJ, Schilt AA. Investigation of the adsorption of ferriin-type ligands and metal chelates on activated carbons for applications in reagent purification and trace metal enrichment and determination. *Analytica chimica acta* 154 (1983) 159-71
- [9] Pourshamsi T, Amri F, Abniki M. A comprehensive review on application of the syringe in liquid- and solid-phase microextraction methods. *Journal of the Iranian Chemical Society* (2020 2020/08/09)
- [10] Pourshamsi T, Amri F, Abniki M. A comprehensive review on application of the syringe in liquid- and solid-phase microextraction methods. *Journal of the Iranian Chemical Society* 18 (2021 2021/02/01) 245-64
- [11] Abniki M, Moghimi A, Azizinejad F. Fabrication of bionanocomposite based on LDH using biopolymer of gum arabic and chitosan-coating for sustained drug-release. *J Serb Chem Soc* 85 (2020 09/18) 1223-35
- [12] Abniki M, Moghimi A, Azizinejad F. Synthesis of calcium-layered double hydroxide based nanohybrid for controlled release of an anti-inflammatory drug. *J Chin Chem Soc (Taipei, Taiwan)* 68 (2021) 343-52
- [13] Moghimi A, Abniki M. Preconcentration and Separation of Ultra-Trace Cu (II) with Disks of Octadecyl Silica Membrane Modified Nano-Fe₃O₄-Encapsulated-Dioctyl Phthalate and Linked-Diethylenetriamine. *Advanced Journal of Chemistry-Section A* (2021)

Removal of lead (II) using modified octadecyl silica nanomagnetic disks with dioctyl phthalate by atomic absorption spectroscopy

Ali Moghimi^{1*}, Milad Abniki², Mahnaz Qomi¹

¹Department of Chemistry, Islamic Azad University, Tehran Medical Branch, Tehran, Iran

²Department of Chemistry, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, Varamin, Iran

Submitted: 18 May 2020, Revised: 09 July 2020, Accepted: 17 September 2020

Abstract

In this study, a fast and easy process to remove and quantify lead (II) ions using octadecyl silica nanomagnetic disks modified by iron oxide nanoparticles with dioctyl phthalate and magnetized. In this study, a fast and easy process for the removal and quantification of lead (II) ions using octadecyl silica nanomagnetic disks modified by iron oxide nanoparticles with dioctyl phthalate and magnetized. In this study, the effects of interfering ions, pH, ligand content, suitable washing solvent, and sample flow rate have been studied. After performing optimization factors for adsorption, the volume of solvent up to about 900 ml was obtained. The maximum adsorption capacity for the studied adsorbent for the adsorption of lead (II) ions was 370 μg . The detection limit for procedure is 5.8 ng/L for lead (II) ions. This method was used to extract and recover lead (II) in different aqueous samples.

Keywords: Preconcentration of heavy metals, Extraction, Nanomagnetic disks, Interference ion effects.

*Corresponding author : Ali Moghimi

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

Tel: 02136725011

E-mail: alimoghimi@iauvaramin.ac.ir