

پیش تغلیظ مقادیر ناچیزسرب (II) در پسابهای صنعتی ورامین بوسیله نانو لوله کربنی اصلاح شده

محمد یاری^۱، علی مقیمی*^۲، نرگس بهزاد^۳ و الهام پورنامداری^۴

۱-دانشیار گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اسلامشهر

۲-دانشیار گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ورامین- پیشوا alimoghimi@iauvaramin.ac.ir

۳-دانشجوی دکتری شیمی - فیزیک دانشگاه پیام نور واحد مشهد

۴-استادیار گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اسلامشهر

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۱/۱۸ تاریخ پذیرش: ۹۶/۹/۲۲

چکیده

فلزات سنگین از نظر زیستی تخریب پذیر نیستند لذا تمایل به انباشتگی در بدن موجودات زنده دارند که باعث ایجاد بیماری ها و نابهنجاری ها میشود. از این رو پساب حاوی فلزات سمی قبل از اینکه به جریان آبی (رودخانه ها) تخلیه شود نیازمند تصفیه است. بسیاری از روش های فیزیکی-شیمیایی مانند تعویض یون، جداسازی غشایی و غیره برای تصفیه فلزات در دسترس است. اصلی ترین عیبی که این روش ها دارد تولید لجن زیاد و هزینه بالا است. پس وجود یک تکنولوژی مقرون به صرفه و دوستدار محیط زیست برای تصفیه فلزات از پساب لازم است. در این تحقیق روش ساده، حساس و مطمئن برای استخراج و پیش تغلیظ و اندازه گیری سریع و آسان مقادیر بسیار کم یون سرب (II) در پساب های صنعتی کارخانجات دشت ورامین به وسیله نانو لوله های کربنی عامل دار شده با کربوکسیله در جهت بهبود عمل استخراج و پیش تغلیظ استفاده شد. اندازه گیری غلظت یون ها در محلول به روش طیفسنجی جذب اتمی شعله ای انجام گرفت. متغیرهای مؤثر بر استخراج که عبارتند از: اثر pH، مقدار و نوع حلال شوینده، زمان استخراج و اثر سایر یونها و... بهینه شدند. فاکتور تغلیظ ۳۰، مقدار حد تشخیص و روش (LOD) $0.07 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ و انحراف استاندارد نسبی ۰/۷۹٪ بدست آمد.

واژه گان کلیدی: نانو لوله های کربنی عامل دار شده کربوکسیل، اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای، یون Pb(II).

مقدمه

همکارانش بر روی سنتز جاذب پلیمری جدید و استفاده از آن در پیش تغلیظ سرب و کادمیوم در نمونه های آبی کار کردند. در این کار، رزین تیواوره سولفون آمید، سنتز و شناسایی شد و به عنوان یک ماده جذبی جدید برای اندازه گیری های کادمیوم و سرب در نمونه آب مورد استفاده قرار گرفت. بهینه سازی شرایط تجربی مانند: pH، مقدار رزین، زمان تماس، حجم نمونه اول و حجم شوینده نهایی انجام شد. طیفسنجی جذب اتمی شعله ای برای اندازه گیری مقادیر نا

در اکتبر ۲۰۰۴ آندره گایم و کنستانتین نووسلوف از دانشگاه منچستر نشان دادند که می توان یک تک لایه از گرافیت را جدا کرد و آن را به شکل دیگری تبدیل نمود و ویژگی های الکتریکی برخی لایه ها را نیز تعیین نمود. بدین ترتیب در جامعه علمی فیزیک یک شگفتی به وجود آمد. این تک لایه از گرافیت، گرافن نامیده شد (Novoselov 2004). در جولای ۲۰۰۵ این محقق اندازه گیری های الکتریکی روی این تک لایه را منتشر کردند (حیدری ۱۳۹۵) در سال ۲۰۰۷ فیلیز سنکال و

چیزی از فلز استفاده شد. در نتیجه بازیابی های ۶۰۰ و ۳۶۰ بدست آمد و روش پیشنهادی برای کادمیوم و سرب غنی سازی شد در سال ۲۰۰۴ پوررضا و همکاران یک جاذب جدید از جنس نفتالین اصلاح شده بامتیل تری الکتیل آمونیوم کلرید جهت جداسازی و پیش تغلیظ مقادیر جزئی سرب و پس از اندازه گیری آن با اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای ارائه نمودند. حدتشخیص این روش ۰/۶ میکروگرم برلیتر و فاکتور تغلیظ آن ۴۰ بود از این روش جهت اندازه گیری سرب در نمونه های آب رودخانه کارون و آب آشامیدنی استفاده شد (Linyao, 2013). در سال ۲۰۱۰ افخمی و همکاران یک جاذب به نام سیانکس ۹۲۳ جهت جداسازی و پیش تغلیظ مقادیر بسیار کم سرب در نمونه های چای و سپس اندازه گیری آن به روش تولید هیدرید - اسپکترومتری فلورسانس اتمی (HG-AFS) ارائه کرد. اثر مزاحمت قابل توجهی در مراحل پیش تغلیظ و تولید هیدرید مشاهده نشد. محدوده ی خطی کالیبراسیون $2/0 - 1/0$ ng/mL با ضریب همبستگی $1/000$ بود. حدتشخیص و RSD به ترتیب $1/8$ و $0/97$ بدست آمد. در سال ۲۰۱۳ مقیمی، جاذبی متشکل از نانو لوله های کربنی جهت پیش تغلیظ مقادیر خوبی سرب و سپس اندازه گیری آن با اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای ارائه کرد. پیش تغلیظ موثریونهای سرب در محدوده $5/0 - 7/5$ pH انجام می شد. این روش برای تعیین سرب در نمونه های زیست محیطی و بیولوژیکی به کار برده شده است (Moghimi 2013) و اسفنجانی و همکاران (۱۳۹۰). در سال ۲۰۱۳ مقیمی و همکاران، رزین آمبولیست XAD-4 آمینو تیوفنل را برای جداسازی و تغلیظ یون های سرب و نیکل از نمونه های تنباکو و سپس اندازه گیری آن با اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای بکار بردند. شویس ماده جاذب با استفاده از محلول HCl mol. L^{-1} /۵ انجام گرفته شد محدوده خطی برای سرب ۲۰-۲ میکروگرم برلیتر بدست آمد این روش دارای حدتشخیص ۰/۳ میکروگرم برلیتر می باشد (بزچلو و همکاران ۱۳۹۲). در سال ۲۰۱۲ مقیمی و همکاران، جهت جداسازی و پیش تغلیظ یون

سرب و نیکل از نمونه های مختلف آب از جاذبی متشکل از نانو لوله های TiO_2 استفاده کردند. اندازه گیری سرب با استفاده از اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای انجام گرفت. اثر موثر متغیرهای موثر بر فرآیند پیش تغلیظ مورد بررسی واقع گردید. محدوده خطی این روش برای اندازه گیری سرب ۱۰۰-۰/۴ میکروگرم برلیتر بود. این روش دارای حدتشخیص ۰/۲۵ میکروگرم برلیتر و RSD برابر با $2/2\%$ برای شش بار تکرار اندازه گیری بود (Moghimi et.al. 2012). روش ارائه شده با موفقیت برای استخراج سرب در نمونه آب های مختلف (دریا، دریاچه، آب صنعتی، آب شیر) و نمونه های صنعتی پسابهای صنعتی می تواند مورد استفاده قرار گیرد.

مواد و روش ها

هیتراستیر و همزن مغناطیسی مارک AREX ترازوی دیجیتالی با دقت ۳ رقم اعشار مدل 360CY از شرکت CITIZEN ساخت کشور، Poland دستگاه ساترifiوژ مارک Hettich و مدل A ۳۲ TOPIX دستگاه pH متر مارک HANNA و مدل 83141HI، دستگاه التراسونیک (Ultrasonic Cleaner) کمپانی ELMA آلمان. دستگاه آون خلاء مدل Memert، ساخت کشور آلمان. شیکر مدل Fanazmagostar دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM، مدل EM 3200 و ساخت شرکت، KYKY اسپکتروفتومتر FT-IR مدل Broker، Tensor، دستگاه طیف سنجی جذب اتمی شعله ای مدل 670 AA- و مارک Shinadza با سوخت هوا - استیلن مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه طیف سنجی پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) مدل PW 1800 و ساخت کارخانه PHILIPS.

مواد مورد نیاز

نانو لوله کربنی چند دیواره (تهیه شده از شرکت Merck)، پتاسیم کلرات (تهیه شده از شرکت Merck) پتری اتیلن تترآمین (تهیه شده از شرکت Merck) مواد شیمیایی:

بررسی شدند. روش کار بدین صورت بود که یک متغیر متغیر و سایر متغیرها ثابت در نظر گرفته شد.

اثر pH بر روی استخراج و بازیابی Pb^{2+}

برای بررسی اثر pH بر روی جذب یون Pb^{2+} ابتدا تعدادی محلول $2/0$ ppm به حجم 50 mL نسبت به Pb^{2+} تهیه گردید که اثر محلول آبی روی بازیابی یون Pb^{2+} در محدوده pH $2/5$ تا 9 مورد بررسی قرار گرفت. برای تنظیم pH از محلول اسید نیتریک 1 M و آمونیاک $1/0$ M استفاده گردید. روشی که برای تنظیم pH محلول بکار رفت بدین صورت بود که محلولهای 2 ppm را داخل بشر ریخته و الکتروود pH متر را در آن شناور نموده و با افزودن حجم های بسیار کم از اسید نیتریک $1/0$ M و آمونیاک $1/0$ M توسط پیپت، pH را در مقدار مورد نظر (9 و 8 ، 7 ، 6 ، 5 ، 4 ، $3/5$ ، 3 ، $2/5$) تنظیم می نماییم. پس از تنظیم pH محلول، به هر یک از محلولها $0/10$ g از نانو لوله کربنی عامل دار شده با کربوکسیلاضافه گردید و به مدت 15 دقیقه داخل شیکر گذاشته و سپس مخلوط فوق را سانتریفیوژ نموده و محلول بالای لوله آزمایش را کنار گذاشته و غلظت Pb^{2+} در آن را به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین نمودیم.

اثر مقدار نانو لوله جهت بازیابی Pb^{2+}

ابتدا پنج محلول $2/0$ ppm به حجم 50 mL نسبت به Pb^{2+} درست کرده و داخل پنج ارلن ریخته و محلولها را در pH 7 (بهینه) تنظیم کرده و مقدار متفاوت نانو لوله ($0/01$ ، $0/005$ ، $0/03$ ، $0/05$ ، $0/1$) بر حسب گرم اضافه گردید و به مدت 15 دقیقه داخل شیکر قرار داده و سپس مخلوطهای فوق را سانتریفیوژ نموده و محلول بالای لوله آزمایش را به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین نمودیم.

تمامی اسید های مورد استفاده (اسید نیتریک، اسید سولفوریک، اسید استیک) از شرکت مرک بودند و دارای درجه خلوص تجزیه ای AG بودند. آمونیاک، سرب نیترات، سود دارای خلوص تجزیه ای بوده و تهیه شده از شرکت مرک بوده اند. تری اتیلن تترا آمین به عنوان لیگند استفاده شده تهیه شده از شرکت مرک بوده اند.

سنتز نانو لوله کربنی عامل دار شده کربوکسیل

مقدار $0/4$ گرم از MWCNTs با 100 میلی لیتر HNO_3 غلیظ برای 24 ساعت در شرایط هم زدن و گرمای 120 درجه رفلکس شد. نانو لوله کربنی کربوکسیله به دست آمده با کاغذ صافی $1/2$ میکرومتری صاف شد و به کمک آب بدون یون شسته شد تا به pH خنثی برسد و سپس آن را در آون با دمای 60 درجه قرار داده تا به طور کامل خشک شود.

آزمایش اولیه استخراج و بازیابی Pb^{2+} برای تعیین لیگاند مناسب

روش استخراج و بازیابی یون سرب به وسیله نانو لوله به شرح زیر می باشد: 50 ml از محلول 2 ppm که در pH 7 تنظیم شده را تهیه کرده و مقدار $0/10$ M نانو لوله و (100 ppm) 1 ml لیگاند به آن اضافه گردید. مخلوط اصلی را به مدت 15 دقیقه و با سرعت 150 و دمای 25 درجه سانتیگراد درون شیکرمی گذاریم و سپس مخلوط را سانتریفیوژ کرده و غلظت در آن را به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین شد. یکبار هم این آزمایش را بدون اضافه کردن لیگاند انجام شد.

متغیر های مؤثر بر استخراج و بازیابی Pb^{2+}

برای یافتن شرایط بهینه دستیابی به بیشترین راندمان استخراج و بازیابی اثر عوامل مختلف از جمله، اثر pH محلول، محلول شستشوی مناسب، حجم محلول شستشو، زمان استخراج و.....

اثر نوع شوینده‌های مختلف جهت بازیابی یون Pb^{2+}

پنج محلول ۲/۰ ppm به حجم ۵۰ mL نسبت به Pb^{2+} تهیه کرده و داخل پنج ارلن ریخته و محلول‌ها را در pH ۷ (بهینه) تنظیم کرده و مقدار ۰/۰۵ گرم از نانولوله کربنی عامل دار شده با کربوکسیل اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه داخل شیکر قرار داده و سپس مخلوط‌های فوق را سانتریفیوژ نموده و رسوب بدست آمده را داخل ارلن‌ها ریخته و به آن‌ها ۷ mL از شوینده‌های زیر را اضافه کرده (۱M HNO_3 ، (۰/۱M) HNO_3 ، (۰/۱M) $NaOH$ ، (۰/۱M) HNO_3 و H_2SO_4 و سپس داخل دستگاه شیکر به مدت ۲۰ دقیقه قرار می‌دهیم، سپس مخلوط به دست آمده را سانتریفیوژ نموده و غلظت Pb^{2+} محلول بالای لوله آزمایش را به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین نمودیم.

گستره خطی و نمودار کالیبراسیون

برای تعیین گستره خطی ابتدا به داخل عدد ارلن مایر مقدار ۲۵۰ میلی‌لیتر از محلول‌های (۲۰۰۰، ۱۰۰۰، ۶۰۰، ۲۰۰ ppb) نسبت به Pb^{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 را سانتریفیوژ نموده و در نهایت با اسیدنیتریک ۰/۱ M شسته و به مدت ۱۰ دقیقه مجدداً داخل شیکر قرار داده شد در آخر مخلوط را سانتریفیوژ نموده و جذب یون Pb^{2+} در محلول بالای لوله سانتریفیوژ را به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین گردید.

مزامحت هابرروی استخراج یون Pb^{2+}

برای بررسی اثر مزامحت یون های دیگر بر روی استخراج یون Pb^{2+} تعدادی محلول ۲/۰ ppm نسبت به Pb^{2+} که در pH ۷ تنظیم شده با حجم (حجم حد) تهیه شد و مقدار مشخصی از

عوامل مزاحم و یون‌های مختلف رابه محلول اولیه اضافه کرده و سپس به هر کدام از محلول‌ها ۰/۰۵ گرم از نانو لوله کربنی عامل دار شده با کربوکسیل اضافه گردید و در مدت زمان ۱۵ دقیقه داخل شیکر همزده شد و سانتریفیوژ نموده و در نهایت با اسیدنیتریک ۰/۱ M شسته و به مدت ۱۰ دقیقه مجدداً داخل شیکر قرار داده شد سپس غلظت یون Pb^{2+} در محلول بالای لوله سانتریفیوژ را به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین نمودیم.

تعیین دقت و تکرار پذیری روش (%RSD)

برای تعیین دقت ابتدا داخل ۵ بشر ۵۰ mL از محلول ppm ۲/۰ نسبت به Pb^{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 سانتریفیوژ نموده و در نهایت با اسید نیتریک ۰/۱ M شسته و به مدت ۱۰ دقیقه مجدداً داخل شیکر قرار داده شد در آخر پساز سانتریفیوژ نمودن مخلوط، غلظت یونسرب در محلول زیرصافی به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین گردید.

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 ۵/۲ درجه سانتی گراد و pH برابر ۸/۰۱ در تاریخ ۹۵/۱۱/۱۸ و در ساعت ۹:۴۵ صبح جمع آوری شد و آب پساب صنعتی در کارخانه چرم شهر شهرپیشوا با دمای ۱۲/۳ درجه سانتی گراد و pH برابر با ۷/۹۶ در تاریخ ۹۵/۱۱/۱۸ در ساعت ۱۱ صبح جمع آوری شد و یک نمونه پساب صنعتی کارخانه

سیمانبا دمای ۳/۵ درجه سانتی گراد و pH برابر با ۶/۲۴ در تاریخ ۹۵/۱۱/۱۸ در ساعت ۹:۲۲ 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 را 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 کلونیدی 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 سانتریفیوژ نموده و در نهایت با اسید نیتریک 0.1M شسته و به مدت ۱۰ دقیقه مجدداً داخل شیکر قرار داده شد در آخر پس از سانتریفیوژ نمودن مخلوط، جذب یون سرب در محلول زیرصافی به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین گردید. در مرحله اول خود نمونه بدون هیچگونه یون سربی به دستگاه تزریق شد که در نمونه های آبی دستگاه جذبی را نشان نمی دهد. در واقع برای تعیین مقدار مشخصی از سرب 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 100 ppm نسبت به Pb^{2+} به نمونه ها اضافه گردید و در آخر جذب یون سرب در محلول زیرصافی به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله تعیین گردید.

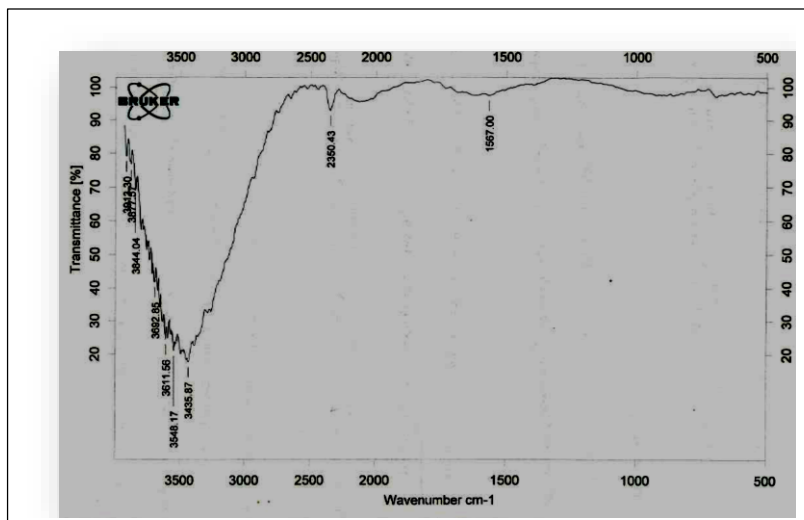
بحث و نتایج

شکل ۱ و ۲ طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانو لوله کربنی را نشان می دهد. این ترکیب دو نوار ارتعاش کششی مربوط به پیوند C-O متعلق به کربن متصل به گروه کربوکسیل می باشد

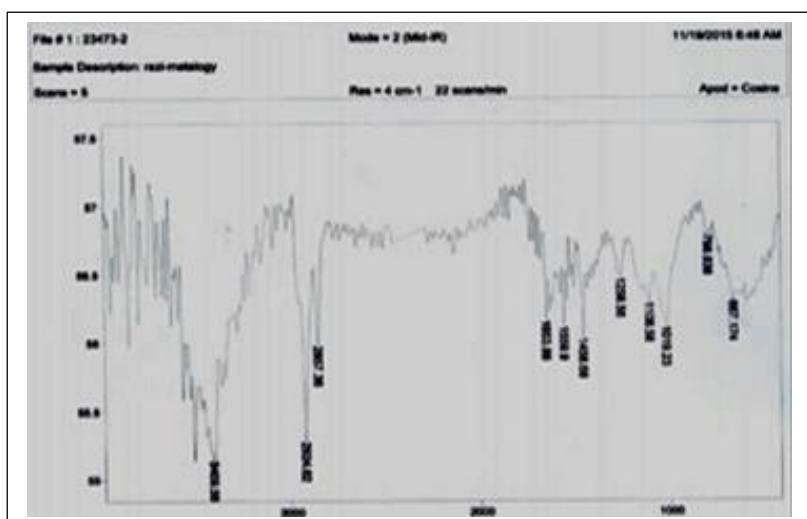
که در ناحیه 1559 cm^{-1} مشاهده می شود. از طرف دیگر می توان دو نوار ارتعاش کششی مربوط به پیوند C=O گروه کربوکسی را در ناحیه 1653 cm^{-1} ملاحظه کرد در نهایت یک ارتعاش قوی در ناحیه 3409 cm^{-1} متعلق به ارتعاش کششی پیوند O-H نیز دیده می شود. ظهور پیک های جذبی در 1653 cm^{-1} و 1019 به طور واضح گروه های کربوکسیلیک اسید را روی نانو لوله های کربنی معرفی می کند. شکل ۳ و ۴ الگوی پراش نانو لوله کربوکسیل را نشان می دهد که می توان پراش پیک $2\theta = 26/5$ را مشاهده کرد. در طیف XRD پیک مشاهده شده با پیک های مربوط به فاز ترکیب نانو لوله به طور کامل همخوانی دارد و با توجه به عامل دار بودن نانو لوله کربنیکربوکسیل باید انتظار یک پیک کوتاه داشته باشیم. که این مسئله به خوبی در طیف وجود دارد و دلیل قرار گرفتن گروه های کربوکسیل روی نانو لوله کربنی می باشد. جابه جایی در 2θ نشان دهنده جذب Pb^{2+} باشد. در شکل ۵ و ۶ زیر تصویر SEM نانو لوله کربوکسیل را نشان می دهد. برای نانو لوله کربوکسیل اندازه ذرات 200 nm حاصل می گردد. و همچنین شکل پس از جذب تصویر SEM نشانند فلز مورد نظر بر روی نانو لوله کربنی کربوکسیل را نشان می دهد که می توان از تصاویر فوق نتیجه گرفت که ضخامت صفحات بیشتر شده است. همانطور که در شکل دیده می شود گروه عاملی کربوکسیل بر روی سطح نانو لوله کربنی به صورت نقاط روشن تر مشخص است.

بررسی استخراج و بازیابی Pb^{2+} برای تعیین لیگاند مناسب

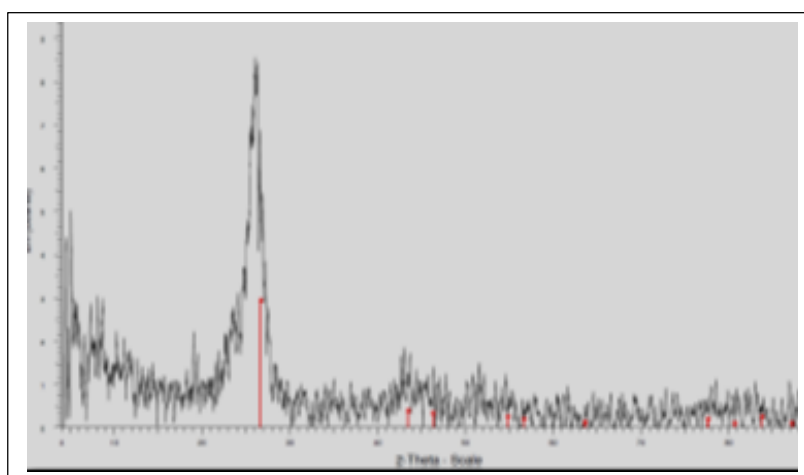
نتایج این بررسی در (جدول ۱) نمایش داده شده است، همانطور که نتایج جدول نشان می دهد درصد بازیابی محلول بی لیگاند بیشتر از محلول با لیگاند است.



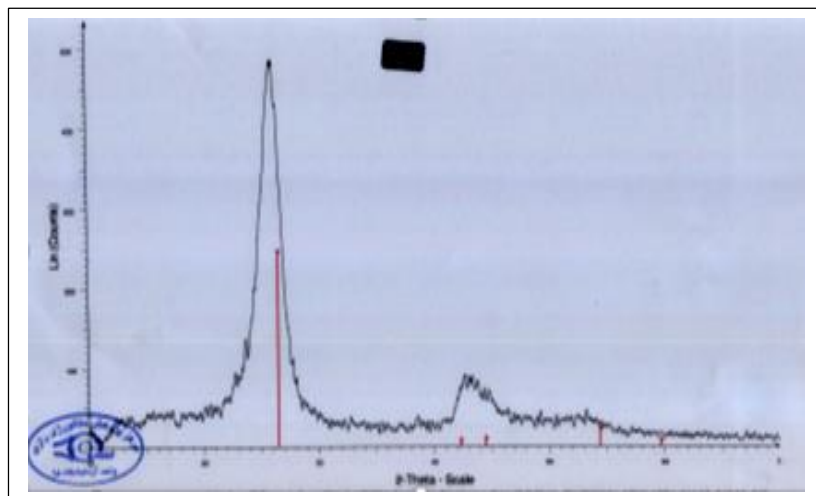
شکل ۱- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانولوله‌های کربنی قبل از جذب Pb^{2+}



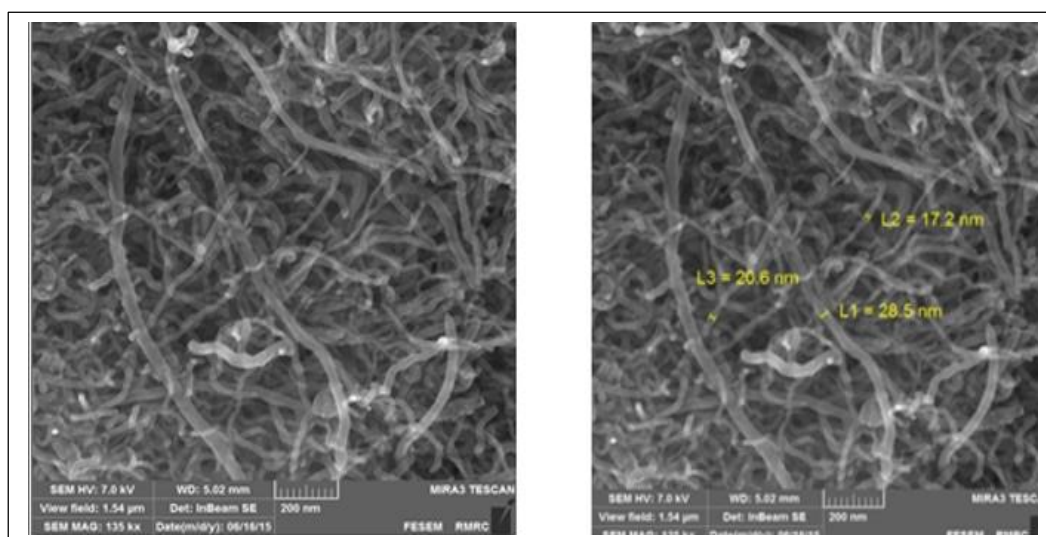
شکل ۲- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانولوله‌های کربنی بعد از جذب Pb^{2+}



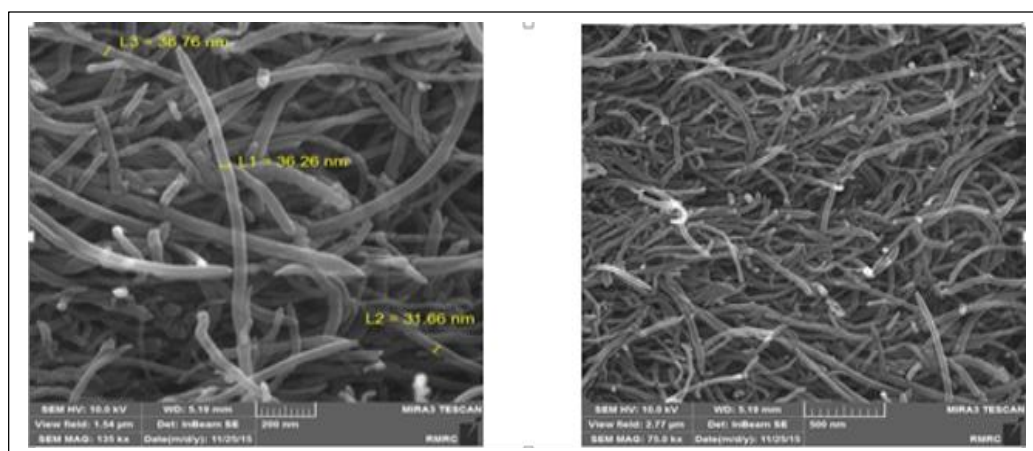
شکل ۳- تصویر مربوط به طیف XRD نانولوله‌های کربنی قبل از جذب Pb^{2+}



شکل ۴- تصویر مربوط به طیف XRD نانولوله‌های کربنی پس از جذب Pb^{2+}



شکل ۵- تصاویر SEM مربوط به نانولوله‌های کربنی قبل از جذب Pb^{2+}



شکل ۶- تصاویر SEM مربوط به نانولوله‌های کربنی پس از جذب Pb^{2+}

جدول ۱- نتایج درصد بازیابی یون سرب (II) برای تعیین

لیگاند مناسب

نمونه	درصد بازیابی سرب (II)
محلول (۱) بالیگاند	۸۵/۵(۴/۸) الف
محلول (۲) بدون لیگاند	۸۷/۵(۲/۹)

جدول ۲- انتخاب شوینده مناسب جهت بازیابی

یون سرب (II)

حلال	درصد واجذب
HNO ₃ ۰/۱M	۹۲/۵۴(۰/۲) الف
HNO ₃ ۰/۰۱M	۷۵/۰۴(۰/۵)
HNO ₃ ۱M	۷۸/۸۹(۰/۲)
H ₂ SO ₄ ۰/۱M	۷۳/۹۹(۰/۵)
NaOH ۰/۱M	۶۹/۸۶(۰/۲)

بررسی اثر pH بر استخراج و بازیابی یون Pb²⁺

نتایج این بررسی در نمودار ۷ نمایش داده شد، همانطور که نتایج جدول نشان می دهد در pH=۷ درصد جذب و استخراج در مقادیر pH>۷ می تواند توسط نانو لوله کاهش یابد و در pH<۷ بازداری یون ها به طور کامل نمی تواند انجام گیرد.

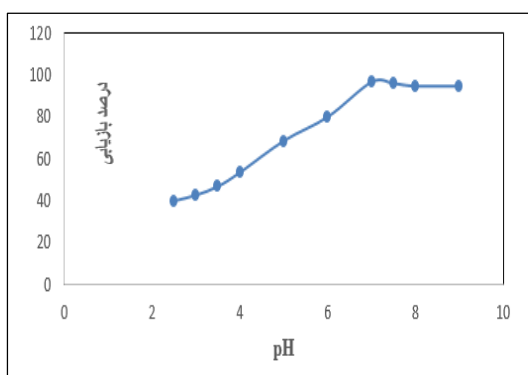
بررسی اثر مقدار نانو لوله جهت بازیابی Pb²⁺

نتایج این بررسی در نمودار ۸ نمایش داده شد، همانطور که نتایج جدول ۲ نشان می دهد. در مقدار ۰/۰۵ گرم از نانو لوله درصد جذب و بازیابی یون سرب به حد اکثر رسیده است

بررسی اثر نوع شوینده های مختلف جهت بازیابی

Pb²⁺ یون

با توجه به نتایج (جدول ۲) نمی توان از هیدروکسید سدیم به عنوان شوینده مناسب استفاده کرد و این بازا قدرت شویندگی کامل ندارند، بنابراین از اسیدهای معدنی باغلظت های مشخص که عبارتند از H₂SO₄ و HNO₃ استفاده شد. با توجه به نتایج (جدول ۳-۲) نتایج این جدول بیانگر این است که همه اسیدها قدرت شویش خوبی برای یون سرب 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 HNO₃ حاصل شد نسبت



شکل ۶- منحنی تغییرات درصد بازیابی یون سرب

به اسید H₂SO₄ بهتر بود بطوری که محلول ۰/۱M آن ۹۲/۵۴ درصد از یون سرب را از روی جاذب شستشو داد. به همین دلیل، برای ادامه مطالعات اسید نیتریک ۰/۱M به عنوان محلول شوینده مورد استفاده قرار گرفت.

گستره خطی و نمودار کالیبراسیون روش

برای تعیین گستره خطی در تجزیه لازم است یک نمودار کالیبراسیون رسم شود این نمودار در تمامی غلظت ها خطی نیست و عوامل متعددی سبب می شوند که نمودار کالیبراسیون در محدوده خطی باشد و از قانون بیر پیروی کند. با توجه به (شکل ۹) منحنی کالیبراسیون روش به صورت زیر است و معادله خط برابر ۰/۰۷۵X - R^۲ = ۰/۹۹۸۲ می باشد.

اندازه‌گیری را محاسبه کرده و انحراف استاندارد نسبی (RSD) برای سه بار اندازه‌گیری بدست آمده است.

جدول ۳- اثر یون های مزاحم بر روی بازیابی یون

سرب (II)

یون ها	مقدار اضافه شده بر حسب (mg)	درصد بازیابی Pb ²⁺
K ⁺	۰/۱۱	۹۰/۰۵
Ca ²⁺	۰/۰۲	۹۰/۱۱
Mg ²⁺	۱/۰۵	۹۰/۱۱
Na ⁺	۰/۱۱	۹۰/۱۷
Zn ⁺	۱	۹۰/۱۱
Cl ⁻	۰/۰۹	۹۰/۱۷
NO ₃ ⁻	۰/۵۰	۹۰/۱۱
SO ₄ ²⁻	۰/۱۶	۹۰/۲۸
CH ₃ Coo ⁻	۰/۱	۹۰/۱۱
Cr ₂ O ₇ ²⁻	۰/۱۵	۹۰/۱۷

تعیین حد تشخیص روش

کمترین غلظت یا وزنی از نمونه که با حد اطمینان معین قابل اندازه‌گیری باشد را حد تشخیص می‌نامند که بصورت زیر تعریف می‌شود. 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 که به صورت زیر تعریف می‌شود. غلظتی از نمونه آزمایشی که سیگنال آن معادل با سیگنال بلانک به علاوه سه برابر انحراف استاندارد حاصل از محلول باشد.

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 سرب در چند نمونه مختلف از نمونه های آبی و بیولوژیکی در حجم

بررسی اثر مزاحمت ها بر روی اندازه گیری یون Pb²⁺ یون مزاحم به عنوان یونی تعریف می‌شود که باعث تغییر مشخص بیش از $\pm 5\%$ درصد در جذب و بازیابی سرب شود. برای بررسی اثر مزاحمت یون‌های دیگر بر روی استخراج یون مس، مقدار مشخصی از عوامل مزاحم را به محلول اولیه اضافه می‌نماییم و در حجم حد آزمایش و بررسی را انجام می‌دهیم. جذب محلول بازیابی شده با جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری می‌گردد و با جذب محلول حاصل از بازیابی نمونه‌ای که فاقد یون مزاحم است مقایسه می‌گردد. همچنان که در (جدول ۳) دیده می‌شود، در حضور یون‌های خارجی بازیابی سرب با تغییرات $\pm 5\%$ صورت می‌گیرد و یون‌های خارجی اثر چندانی روی اندازه‌گیری ندارند و مزاحمتی ایجاد نمی‌کنند. تشخیص کمترین مقداری از یون سرب است که روش ارائه شده قادر به تشخیص آن می‌باشد. بر طبق تعریف ارائه شده حد تشخیص (LOD) توسط رابطه زیر می‌تواند محاسبه شود: که S_b انحراف استاندارد برای سیگنال بلانک بوده و m شیب نمودار کالیبراسیون می‌باشد. با توجه به آزمایشات انجام گرفته $S_b = 0/0001$ می‌باشد و شیب نمودار کالیبراسیون برابر با $0/0041$ می‌باشد. در نتیجه می‌توان حد تشخیص را به صورت زیر محاسبه نمود. حد تشخیص روش برابر $0/07 \mu\text{g.L}$ بدست آمد.

$$\text{LOD} = \frac{3 \times S_b}{m}$$

تعیین دقت و RSD٪ روش

این متغیر به منظور بررسی دقت آزمایش و نزدیک بودن داده‌های مطالعاتی می‌باشد. طبق نتایج (جدول ۴)، \bar{X} یا میانگین بازیابی‌ها و S یا انحراف استاندارد برای ۳ بار

می‌باشد. روش پیشنهاد شده یکی از بهترین سیستم‌ها برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم یون‌های فلزی از جمله سرب در نمونه‌های آبی می‌باشد. نکته دیگر در به کارگیری جاذب نانو لوله این است که می‌توان به جای استفاده از لیگاندها 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 کادمیوم را با استفاده از این جاذب اندازه‌گیری کرد و حد تشخیص کمتری بدست آورد (جدول ۶).

جدول ۴- تعیین RSD% روش

نمونه	جذب دستگاه
۱	۰/۱۷۶(۰/۲)
۲	۰/۱۷۶(۰/۲)
۳	۰/۱۷۶(۱/۳)
۴	۰/۱۷۴(۸/۱)
۵	۰/۱۷۸(۹/۱)

$$\bar{X} = 0/176 \quad S = 0/0133$$

$$RSD\% = 0/74\%$$

حد (۵۰۰ میلی لیتر) مورد اندازه‌گیری قرار گرفت، در مرحله اول خود نمونه بدون افزایش مقدار مشخصی از یون سرب (II) روش کار جذب و سستشو صورت گرفت و به دستگاه تزریق شد که مشخص شد دستگاه جذب قابل توجهی را نشان نمی‌دهد. در بار دوم با افزایش یون سرب (II) مطابق روش ارائه شده تغلیظ و جداسازی انجام شد. در واقع برای تعیین مقدار مشخصی از سرب موجود در نمونه‌های آب از روش افزایش استاندارد استفاده شد.

نتایج این آنالیز در (جدول ۳-۵) نشان داده شده است. همچنان که دیده می‌شود در نمونه‌های آبی، در آب رودخانه جاجرود نسبت به نمونه‌های آبی مورد آزمایش مقدار بیشتری سرب وجود دارد ولی در نمونه آب آشامیدنی شهرری مقدار کمتری سرب موجود است، می‌توان به کارایی و قدرت پیش تغلیظ و اندازه‌گیری سرب پی برد. در نمونه‌ی پساب صنعتی میزان قابل توجهی سرب یافت شد که با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای بررسی شده است و این دستگاه می‌تواند برای اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های آبی به کار رود.

مقایسه‌ای بین روش ارائه شده و روش‌های دیگر

مقایسه روش پیشنهادی با روش‌های زیر نشان می‌دهد. (Moghimi et al. 2008, Poursharifi et al. 2012, Moghim et al. 2011, Moghimi, Ghiasi et al. 2011, Behrouzinia et al. 2011, 2008, Moghim et al. 2011, Ghammamy et al. 2009, Makipour et al. 2011, Moghim et al.) 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

جدول ۵- نتایج اندازه گیری سرب در نمونه های حقیقی

نمونه	میکروگرم کادمیوم اضافه شده	جذب اتمی (شعله)	جذب اتمی (کوره)
آب شهر	۰	N.D ^{الف}	N.D
	۲۰/۰۰	۲۰/۰۹(۲/۳) ^ب	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 پیشوا ورامین	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 $Co^{2+}, Pb^{2+}, Na^+, Al^{3+}$ $Ba^{2+}, Ca^{2+}, Cu^{2+}$ به غلظت $۰/۲ \mu g$	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.

جدول ۶- مقایسه ای بین روش ارائه شده و روش های دیگر

روش	معادله کالیبراسیون	فاکتور تغلیظ	انحراف استاندارد نسبی	حد تشخیص $\mu g.L^{-1}$	مرجع
On-line Solvent extraction- GFAAS	۶-۳۰۰	۲۴/۶	۳/۲	۲/۸	Moghimi 2012
Co- precipitation GFAAS	۱۰۰-۴۰۰	۱۰۰	۳/۲	۲/۹	Moghimi etal. 2011
On- line SPE GFAAS	۲۰-۲۰۰	۵۹/۴	۱/۳	۱/۳	Tajodini etal. 2011
CPE- GFAAS	۰-۲۰/۰	۵۰	۲/۱	۵/۹	Aref-Azar etal. 2010
FAAS	-۰/۰۷۵ ۰/۰۰۴۱	۳۰	۰/۷۹	۰/۰۷	روش پیشنهادی

نتیجه گیری

ارزان بوده و به سرعت برای نمونه های محیطی شامل آب طبیعی بکار می رود. در ضمن استفاده از حلال آلی، سمی و گران قیمت را به حداقل می رساند.

روش ارائه شده نسبت به روش هایی که قبلا برای جداسازی و اندازه گیری سرب (II) گزارش شده بود دارای مزایای قابل توجهی است که این مزایا عبارتند از اینکه: این روش ساده و

- Behrouzinia S., Zand M., Namdar A., Rahimi H., Moghimi A., (2011), "The effect of operational parameters on the output power of copper vapor laser with small-bore tube", International Journal of Fundamental Physical Sciences 1 (3), pp67-72.

-Ghammamy S., Khorsandtabar S., Moghimi A., Sahebalzamani H., (2009), "oxidation of Some Organic Diols with Trialkylammonium Fluorochromates (VI), R₃NH % 5 BCrO₃F % 5 D, (R= CH₃, C₂H₅, C₃H₇ and C₄H₉) at Room Temperature and Under Microwave Condition"؛ Journal of the Mexican Chemical Society. pp41-43.

- Ghiasi R., Moghimi A., (2011) "A theoretical study of the interaction between [HB≡CH]⁻, [H₂B=CH₂]⁻, and boratabenzene anions with alkali and alkaline earth metals: properties and structures", Journal of Structural Chemistry, 52 (4), pp683-689.

- Moghimi A., (2013), "Detection of trace amounts of Pb (II) by schiff base-chitosan-grafted multiwalled carbon nanotubes", Russian Journal of Physical Chemistry A, 87 (7), pp 1203-1209.

- Moghimi A., Abdouss M., (2013), Extraction of Co (II) by Isocyanate Treated Graphite Oxides (iGOs) Adsorbed on Surfactant Coated C18 Before Determination by FAAS, Int. J. Bio-Inorg. Hybd. Nanomat 2 (1), pp319-327.

- Moghimi A., Esfanjani S., Mazloomifar H., (2012), "Extraction and Perconcentration of Lead (II) using Octadecyl Bonded Silica Cartridge and Its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry", Asian Journal of Chemistry 24 (10), pp312,319.

- Moghimi A., (2012), "Solid Phase Extraction of Pb (II) from sample water by modified nano polyacrylonitrile fiber, Australian Journal of Basic and Applied Sciences" 6 (3), pp331-338.

- Moghimi A., (2012), "Preconcentration of Zn (II) from Sample Water by Phenyl-iminodiacetic Acid Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes", Journal of Chemical Health Risks 2 (3), pp322-328.

- Moghimi A., (2011), "Ghiasi R., Behrouzinia S.,"Extraction Pb (II) by (Z)-Furan-2-carbaldehyde Thiosemicarbazone adsorbed on surfactant coated alumina before determination by FAAS", International Journal of Fundamental Physical Sciences, 1 (4), pp112-118.,

-Moghimi A., Poursharifi M.J., (2011), "Perconcentration of Trace Cr (III) using Octadecyl Silica Membrane Modified N, N-

همچنین طراحی و توسعه این روش برای پیش تغلیظ، جدا سازی و اندازه گیری یون سرب (II) با توجه به اهمیت آن در صنایع مختلف و کم بودن غلظت این یون در اکثر نمونه ها یک نیاز اساسی است. لذا هدف این پژوهش ارائه یک روش کارا، گزینش پذیر، ارزان و ساده برای ارزیابی مقدار سرب (II) در نمونه های مختلف می باشد. (در این پژوهش مقدار حجم حد، حد تشخیص و RSD به دست آمده است). پژوهش اخیر نشان داد که اندازه گیری یون سرب (II) در حد قابل قبولی بدون دخالت گونه مزاحم دیگری صورت می گیرد و بنابراین روش ارائه شده می تواند به سهولت در اندازه گیری مقدار سرب (II) در نمونه های آبی بکار رود.

منابع

- حیدری، ح.، مقیمی، ع.، شهبازی، ح.، (۱۳۹۵). "استخراج فاز جامد مقادیر ناچیز کبالت (II) در پساب های صنعتی بوسیله نانو لوله کربنی اصلاح شده و اندازه گیری آن با طیف سنجی اتمی شعله ای". پایان نامه کارشناسی ارشد گرایش شیمی تجزیه دانشگاه آزاد واحد ورامین ص ۷۰-۱۱۶.

- بزرچلو، م.، مقیمی، ع.، مظلومی، فرح، (۱۳۹۲). "پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر ناچیز Cd(II) در پساب های صنعتی بوسیله نانو گرافن و اندازه گیری آن با استخراج فاز جامد و طیف سنجی اتمی شعله ای ۱۳۹۲". پایان نامه کارشناسی ارشد گرایش شیمی تجزیه دانشگاه آزاد واحد شهرری ص ۷۴-۱۱۳.

-اسفندجانی، ش.، مقیمی، ع.، مظلومی، فرح، (۱۳۹۰). "استخراج و پیش تغلیظ (II) Pb با یک بازشیفت جذب شده روی کربن فعال پوشیده شده از سورفاکتانت در نمونه های آبی، اندازه گیری و شناسایی آن با اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای ۱۳۹۰". پایان نامه کارشناسی ارشد گرایش شیمی تجزیه دانشگاه آزاد واحد شهرری ص ۷۷-۱۱۱.

-Afkhami A., Moosavi R., (2010), "Adsorptive removal of Congored ,acarcinogenictextiledye, from aqueous solutions by maghemite nano particles", J. Hazard. pp398-403.

Disalicylideneethylenediamine”, Asian Journal of Chemistry 23 (9), pp3870-3877.

-Moghimi A., Poursharifi M.J., (2011),”Preconcentration Ultra Trace of Mercury (II) in Water Samples Using Dispersive Liquid-liquid Microextraction with Alanine Salicylaldehyde and Determination by CV-AAS”, Australian Journal of Basic & Applied Sciences 5 (60), pp120-126.

- Moghimi A., (2011),, “Solid Phase Extraction of Cr (III) from Natural Water by Modified Nano Polyacrylonitrile Fiber”, World Applied Sciences Journal ,12 (12), 2252-2259.

-Moghimi A., (2008),.”A.Gazal, Solid-phase extraction derivative aromatic compounds in water samples and determination of using GC-FID”, Oriental Journal of Chemistry 24 (2), pp 397-403.

-Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. ., (2005),, Nature 438, 1970.

- Poursharifi M. J., Moghimi A., (2012),”Cloud-Point Method of Extraction Co (II) and Determination by FAAS”, Oriental Journal of Chemistry 28 (1), pp379-385.

- Senkal.B.F, Ince.M, Yavuz.E, Yaman.M, J.Talanta, (2007),72, 962-967.

-Tajodini N., Moghimi A. (2011),, “Spectrophotometric Study of W (VI)-G Lycinamide Complex Formation ,Asian Journal of Chemistry” 23 (9), pp 4186-4192.

Preconcentration of trace amounts of Pb(II) in Varamin waste water samples using modified Multiwall nano tube carbon

Mohammd Yari¹, Ali Moghimi^{2*}, Narges Behzad³, Elham Pournamdari⁴

1-Assistance professor, Department of Chemistry, , Islamic Azad University, Eslamshahr branch, Eslamshahr, Iran

2-Associate professor Department of Chemistry, Islamic Azad University, Varamin(Pishva) Branch, Varamin, Iran

3-Student of Ph.D. physical chemistry payame Noor University, Mashad Branch, Mashad, Iran

4-Assistance professor ,Department of Chemistry, , Islamic Azad University, Eslamshahr branch, Eslamshahr, Iran

Abstract

A simple, sensitive and selective method for extraction of trace amounts of Pb(II) in water samples based on the adsorption of Multi Wall Carbon NanoTube carboxyl. A new methods technique using a disperse solid phase extraction (DSPE) with Multi Wall Carbon NanoTube carboxyl as sorbent was developed for the preconcentration of trace amounts of Pb(II) in Varamin waste water samples and was determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Some of the important parameters on the preconcentration and complex formation were selected and optimized. Under the optimized conditions the limit of detection (LOD) and relative standard deviation were $0.070 \mu\text{g.L}^{-1}$, $0.562 \mu\text{g.L}^{-1}$ and 0.79% respectively. the proposed method has a good reproducibility 0.81% (RSD %). The enrichment factor was 200 and the percentage of recovery was in the range of 95-100%. The method was successfully applied to the recovery of Pb²⁺ in different type of water samples. of Multi Wall Carbon NanoTube carboxyl in this study is full of potential to use as an excellent adsorbent in the extraction method like solid phase extraction(SPE) and solid phase micro extraction(SPME).

Keywords: Functionalized , Multi Wall Carbon NanoTube carboxyl(MWCNT-COOH), Flame atomic absorption spectrometry(FAAS), Pb(II).