

تهیه نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید اصلاح شده با مایع یونی [Fe₃O₄@SiO₂@DABCO-PDO]Cl برای پیش تغلیظ و اندازه گیری سرب در نمونه‌های آبی با طیف نورسنجی جذب اتمی شعله‌ای

سارا خدادادی^۱، الهه کنوز^{۲*}، علی عزآبادی^۳ و علی نیازی^۴

۱. دانشجوی دکترای شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز، تهران، ایران.
۲. دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز، تهران، ایران.
۳. استادیار شیمی آلی، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز، تهران، ایران.
۴. استاد شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز، تهران، ایران.

دریافت: بهمن ۹۸ بازنگری: خرداد ۹۹ پذیرش: تیر ۹۹

چکیده

در این پژوهش از نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید اصلاح شده با مایع یونی [Fe₃O₄@SiO₂@DABCO-PDO]Cl برای پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر کم یون سرب در نمونه‌های آبی با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای استفاده شده است. عامل‌های تجربی موثر بر استخراج و پیش تغلیظ سرب بررسی و بهینه‌سازی شدند. تحت شرایط بهینه منحنی واسنجی در گستره غلظت ۰/۸ تا ۱/۶ میکروگرم بر لیتر خطی بود و ضریب تعیین ۰/۹۹۸۶ به دست آمد. عامل پیش‌تغلیظ برای ۵۰ میلی لیتر محلول سرب معادل ۱۰۰ و حد تشخیص روش، ۰/۲۵ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. درصد انحراف نسبی روش با ۴ تکرار پی‌درپی در یک روز و بین چند روز به ترتیب ۱/۸ و ۲/۵ به دست آمد. تعیین مقدار سرب با موفقیت در نمونه‌های آبی (آب باران شهر تهران، آب آشامیدنی منطقه شهرک غرب تهران و آب معدنی) به کار برده شد. مقادیر بازده نسبی ۹۰/۶ تا ۹۷/۸ درصد گزارش شد. برای بررسی ساختار و ریخت نانوذادب تهیه شده، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) به کار گرفته شد.

واژه‌های کلیدی: سرب، نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید اصلاح شده با مایع یونی، جذب اتمی شعله‌ای، نمونه‌های آبی.

مقدمه

کادمیم، نیکل و جیوه حتی در مقادیر ناچیز نیز سمی و برای سلامتی انسان خطرناک هستند [۱ و ۲]. سرب یک توده سمی جدی است که از راه آب، غذا و هوا به بدن وارد

به‌طور تقریبی تمام فلزهای سنگین در بدن اثرهای زیان بار به جا می‌گذارند. بعضی از این عناصرها مانند سرب،

ایستابرقی^۱، آب گریز و π است، بستگی دارد. از این رو، این مواد به عنوان جاذب در استخراج فاز جامد به کار گرفته می شوند. در این پژوهش، نانوذره های مغناطیسی آهن اکسید اصلاح شده با مایع یونی [DABCO-@SiO₂@Fe₃O₄] [Fe₃O₄@SiO₂@DABCO-] PDO] به عنوان جاذب برای اندازه گیری و پیش تغلیظ یون های سرب استفاده شده است. از مزایای این جاذب می توان به پایداری شیمیایی و ظرفیت جذب بالای آن اشاره کرد. تاثیر عامل های متفاوت مانند pH، غلظت لیگاند، نوع و حجم حلال شوینده، زمان استخراج و واجذب، مقدار جاذب و نمک بررسی و مقدار بهینه هریک از عامل ها انتخاب شد. این روش برای اندازه گیری یون های سرب در نمونه های حقیقی به کار گرفته شد و با بررسی نتیجه ها کارآمد بودن روش اثبات شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه ها

محلول استاندارد ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر سرب (با حل کردن مقدار مناسب از نمک سرب نیترات در نیتریک اسید ۵٪) از شرکت Chem Lab بلژیک خریداری شد. حلال های متانول، اتانول، استونیتریل و تولوئن از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. FeCl₂.4H₂O و FeCl₃.6H₂O با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک آلمان و تترااتیل اورتوسیلیکات و ۳ کلروپروپیل تری متوکسی سیلان، از شرکت سیگما آلدریج خریداری شدند. محلول های استاندارد روزانه با استفاده از آب یون زدوده تهیه شدند.

برای اندازه گیری جذب محلول ها از دستگاه طیف سنجی جذب اتمی شعله ای PerkinElmer مدل PinAAcle 900T مجهز به لامپ کاتد توخالی سرب به کار برده شد. pH محلول ها با pH متر شرکت Sartorius مدل ۷۸۰ اندازه گیری شد. تکاننده Heidolph مدل KS130 برای

می شود و بیشترین عوارض را برای سلامتی انسان و حیوان دارد [۳]. سرب سمیت بالایی دارد و فلزی سرطان زا بوده که می تواند موجب بیماری های مزمنی مانند سردرد، تحریک پذیری، درد شکم، صدمات عصبی، آسیب کلیه، فشارخون، سرطان ریه و معده و غیره شود [۴]. با توجه به اهمیت اندازه گیری سرب، به کارگیری یک روش تجزیه ای حساس، ساده، تکرارپذیر و دقیق برای اندازه گیری مقادیر کم سرب در نمونه های متفاوت مورد نیاز است. روش های متفاوتی برای اندازه گیری سرب در نمونه های متفاوت به کار گرفته شده اند که برای مثال، می توان به جذب اتمی کوره گرافیتی [۵]، طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی [۶ و ۷]، طیف سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی [۸]، جذب اتمی شعله ای اشاره کرد [۹]. از بین روش های یاد شده، طیف سنجی جذب اتمی شعله ای به دلیل هزینه پایین تر و سادگی عملکرد، بیشتر مورد توجه و استفاده قرار گرفته اند. روش استخراج فاز جامد است که یک روش متداول برای استخراج فلزهای سنگین از نمونه های حقیقی است، مزایایی همچون تغلیظ بالا، کاهش مصرف حلال آلی، سادگی و آلوده نبودن فاز پایانی را دارد. استخراج فاز جامد مغناطیسی که در آن ذره های مغناطیسی به عنوان فاز جامد به کار گرفته شده و نیروی جداکننده، میدان مغناطیسی است، نیازی به گریزانه و صاف کردن نمونه پس از فرایند استخراج ندارد. این روش ساده، کارآمد و در حال پیشرفت است [۱۰]. مایع های یونی حلال های دوستدار محیط زیست هستند و از ویژگی های بارز آن ها ویژگی های فیزیکی شیمیایی بی همتا، پایداری گرمایی بالا و رسانایی بالا است [۱۱]. سطوح اصلاح شده با مایع یونی با تغییر کاتیون و آنیون ها در جداسازی به عنوان فاز ساکن با قطبیت کم برای ترکیب های غیرقطبی و در رفتار متضاد (با ساختار قطبی) برای ترکیب های که پروتون دهنده قوی هستند، استفاده می شود. این رفتار به سازوکار جداسازی که شامل برهم کنش های

در دمای 60°C با همزن مکانیکی ۲۲ ساعت هم زده شد. رسوب به دست آمده به یک بشر منتقل و با تولوئن خشک شسته و در آون خلأ با دمای 50°C در مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

تهیه مایع یونی ۱- (۲، ۳-دی هیدروکسی پروپیل)-۱، ۴- بی سیکلو [۲، ۲، ۲] / اوکتانیلیم کلرید

۱۰۰ میلی مول (۱۱/۱۲ گرم) ۱، ۴ دی آزو بی سیکلو [۲، ۲، ۲] اوکتان (DABCO) به یک بالن بازروانی منتقل کرده و سپس ۵۰ میلی لیتر حلال اتانول خالص به آن افزوده شد. ۱۰۰ میلی مول (۸/۳۷ میلی لیتر) ۳-کلرو-۱، ۲ پروپان دی ال به این محلول افزوده شد و ۲۴ ساعت در دمای 120°C تحت هم زدن بازروانی شد. پس از این مدت برای خالص سازی، مایع یونی تهیه شده ([DABCO-PDA]Cl) سه بار با ۱۰ میلی لیتر اتانول شسته شد. پس از آن، حلال، با به کارگیری تبخیرکن چرخان، در مدت ۲ ساعت تبخیر شد [۱۴].

نشاندن مایع یونی [DABCO-PDO]Cl بر روی سطح نانوذره ها مغناطیسی آهن

۲ گرم از نانوذره های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Cl}$ در ۳۰ میلی لیتر اتانول در یک بشر ریخته، سپس ۱ گرم از مایع یونی [DABCO-PDO]Cl در ۲۰ میلی لیتر اتانول در یک بشر دیگر حل و دو محلول به هم افزوده شدند و به مدت یک ساعت در حمام فراصوت قرار داده شدند. پس از ۲۴ ساعت بازروانی، رسوب به دست آمده به یک بشر منتقل و با اتانول شسته شد و در آون خلأ با دمای 50°C در مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

آماده سازی نمونه های آب

بطری های پلی اتیلنی برای نمونه برداری آب باران و آب لوله کشی به کار گرفته شدند. پیش از نمونه برداری بطری ها به ترتیب با شوینده، آب، نیتریک اسید ۱۵٪ و آب یون زدوده به خوبی شسته شدند. نمونه های آب با نیتریک اسید ۲ مولار

هم زدن و ترازوی تجزیه ای مدل HR-200 شرکت AND برای توزین مواد استفاده شد. یک آهنربا با قدرت مغناطیسی ۱/۴ تسلا با ابعاد $5 \times 5 \times 5$ سانتی متر برای جداسازی های مغناطیسی به کار گرفته شد. همچنین، طیف های FTIR و الگوهای XRD ترکیب های تهیه شده به ترتیب با دستگاه های JACS-FTIR-410 و XPERT مدل MPD و BINDER آلمان مدل VD23 و دستگاه حمام فراصوت BANDELIN مدل SONOREX SUPER نیز به کار گرفته شدند.

تهیه نانوذره های مغناطیسی Fe_3O_4

۵ گرم از $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ با ۱۲/۵ گرم از $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در ۶۵ میلی لیتر آب یون زدوده حل شدند و سپس ۲ میلی لیتر کلریدریک اسید غلیظ به محلول افزوده شد (محلول ۱). ۶۰۰ میلی لیتر سدیم هیدروکسید (۱/۵ مولار) در یک بالن ته گرد ریخته و تحت تکان شدید و در دمای 70°C در مدت یک ساعت قطره قطره به محلول ۱ افزوده شد. و نانوذره های مغناطیسی Fe_3O_4 سیاه رنگ تولید شده، در یک بشر ریخته و سه بار با آب یون زدوده شسته و سپس، در آون خلأ با دمای 60°C در مدت ۲۴ ساعت خشک شدند [۱۲].

تهیه $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

۲ گرم از Fe_3O_4 با ۷۰ میلی لیتر آب یون زدوده در یک بالن ته گرد ریخته شدند و ۱۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفتند. سپس، به این مخلوط، ۵ میلی لیتر آمونیاک و ۵ میلی لیتر تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) افزوده و مخلوط با همزن مکانیکی، ۲۴ ساعت هم زده شد. در پایان مخلوط به یک بشر ریخته و با آب یون زدوده شسته و در آون خلأ با دمای 60°C در مدت ۱۲ ساعت خشک شد [۱۳].

تهیه $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Cl}$

در یک بالن ته گرد حاوی ۳۰۰ میلی لیتر تولوئن خشک، ۳ میلی لیتر از ۳-کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان ریخته و ۳ گرم از $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ به محلول افزوده شد. سپس، مخلوط

دوباره ۱۳ دقیقه هم‌زده شد. فاز روشن (آلی) حاوی یون‌های سرب بود که جذب آن با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای خوانده شد. ویژگی‌های لامپ سرب در دستگاه جذب اتمی شعله‌ای در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱ ویژگی‌های لامپ سرب در دستگاه جذب اتمی شعله‌ای

عنصر	نوع لامپ	شکاف (نانومتر)	طول موج (نانومتر)	جریان لامپ (میلی آمپر)
سرب	کاتد توخالی	۰٫۷	۲۸۳٫۳۱	۱۰

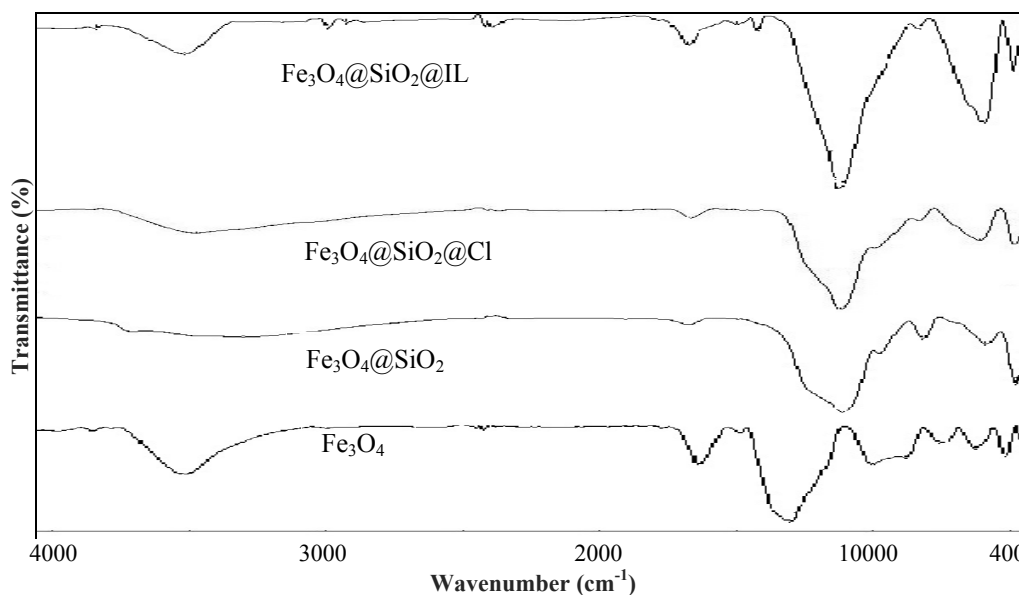
نتیجه‌ها و بحث

بررسی ساختار نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح‌شده طیف FTIR نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح‌شده با مایع یونی در شکل ۱ نشان داده شده است.

اسیدی شدند تا از رسوب احتمالی کاتیون‌ها و افزایش pH و رشد ریزاندامگان‌ها جلوگیری شود. در پایان همه نمونه‌ها از یک صافی با منفذ ۰٫۴۵ میکرومتر عبور داده شدند.

استخراج سرب (II) با نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح‌شده با مایع یونی $[Fe_3O_4@SiO_2@[DABCO-PDO]Cl]$

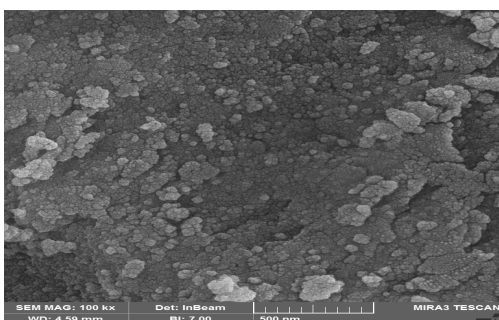
نمونه حاوی سرب به حجم ۲۵ میلی‌لیتر با غلظت ۱ میکروگرم بر لیتر، به لیگاند ۸-هیدروکسی‌کینولین (8-HQ) با غلظت ۰٫۱۰۰۱ مول بر لیتر در یک ارلن افزوده شد. سپس ۵۰ میلی‌گرم از جاذب $[Fe_3O_4@SiO_2@[DABCO-PDO]Cl]$ به محلول سرب که در pH برابر با ۵ تنظیم شده بود، افزوده شد. مخلوط به مدت ۱۳ دقیقه روی تکاننده و با سرعت ثابت ۳۶۰ دور بر دقیقه در دمای محیط هم‌زده شد. پس از جداکردن فاز آبی از فاز ساکن با آهنربا، به فاز ساکن ۲ میلی‌لیتر متانول-نیتریک اسید ۰٫۵ مولار افزوده و



شکل ۱ طیف‌های FTIR نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح‌شده با مایع یونی

در نواحی ۵۷۱، ۹۸۰ و 2900 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش پیوند Fe-O در نانوذره آهن اکسید، Si-OH و

با توجه به طیف مشاهده شده، نوار حدود 34550 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی -OH و نوارهای مشاهده شده



شکل ۳ تصویر SEM نانوذره های مغناطیسی اصلاح شده با مایع یونی

بررسی اثر pH

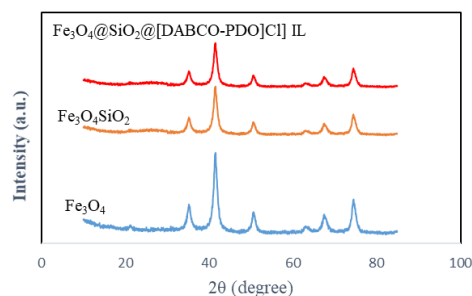
تأثیر مقدار pH در بازیابی یون های سرب با تنظیم pH در بازه ۲ تا ۱۲ بررسی شد. در استخراج سرب، مقدار pH بر بارهای سطح جاذب تأثیر می گذارد و نقش مهمی در تشکیل کمپلکس فلز-کیلیت در نمونه های آبی زیست محیطی و زیستی دارد. بنابراین، بهینه سازی دقیق این عامل برای دستیابی به بازیابی بالای فلزها سنگین بسیار مهم است [۱۶]. نتیجه های گزارش شده در شکل ۴، نشان می دهد که استخراج سرب با افزایش pH در گستره ۱ تا ۵، افزایش می یابد ولی با افزایش بیشتر pH، استخراج کاهش می یابد، به دلیل اینکه در pH پایین، کاتیون ها تمایل کمتری به تشکیل رسوب دارند. بنابراین، pH برابر با ۵ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

بررسی اثر غلظت لیگاند

با توجه به این که کارایی استخراج سرب وابسته به غلظت لیگاند است [۱۷ و ۱۸]، اثر غلظت لیگاند ۸- هیدروکسی کینولین مطالعه شد. غلظت لیگاند تا زمانی که همه سرب استخراج نشده است، افزایش می یابد. کمپلکس یون فلزی سرب با لیگاند به طور قابل توجهی در آب محلول هستند و می توانند از حلال های آلی استخراج شوند. در غلظت های بالاتر از ۰/۰۰۱ مول بر لیتر هیچ تغییری در بازده استخراج مشاهده نشد که نشان دهنده کامل شدن کمپلکس

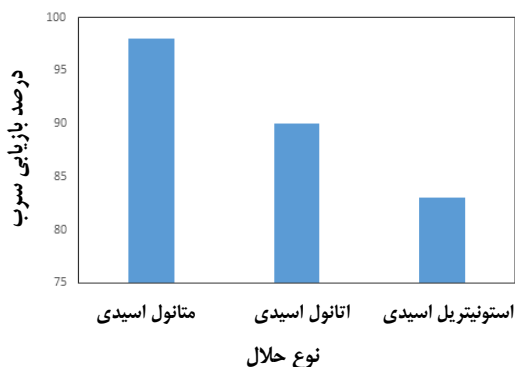
کربن های آلیفاتیک است. ارتعاش های Si-O-Si نیز در حدود ۸۰۰ و ۱۰۹۱ cm^{-1} قابل مشاهده است.

شکل ۲ الگوی XRD ساختار بلوری جاذب تهیه شده را نشان می دهد. در الگوی XRD نانوذره های Fe_3O_4 پوشش داده شده با یک لایه سیلیکای نازک، پیک های اصلی Fe_3O_4 اصلاح شده با نانوذره های Fe_3O_4 خالص همخوانی دارند که نشان می دهد اصلاح سیلیکا هیچ تغییر قابل توجهی در ساختار بلوری Fe_3O_4 به وجود نیاورده است. همان طور که در این شکل مشخص است، پیک های الگوی نمونه $[\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ [\text{DABCO-PDO}]\text{Cl}]$ نسبت به پیک های الگوی Fe_3O_4 پهن تر شده است که نشان می دهد تبلور در نانوذره های Fe_3O_4 اصلاح شده با مایع یونی کاهش یافته است [۱۵].



شکل ۲ الگوهای XRD نانوذره های مغناطیسی اصلاح شده با مایع یونی

ریخت و اندازه نانوذره های مغناطیسی اصلاح شده با مایع یونی با میکروسکوپ الکترونی پویشی مورد بررسی قرار گرفت. تصویر SEM نمونه تهیه شده در شکل ۳ ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می شود، نانوذره ها کروی و میانگین اندازه ذره ها در مقیاس نانومتر است و از گستره توزیع به نسبت مناسبی برخوردارند که بیانگر کارآمد بودن روش تهیه نانوذره های مغناطیسی اصلاح شده با مایع یونی است.



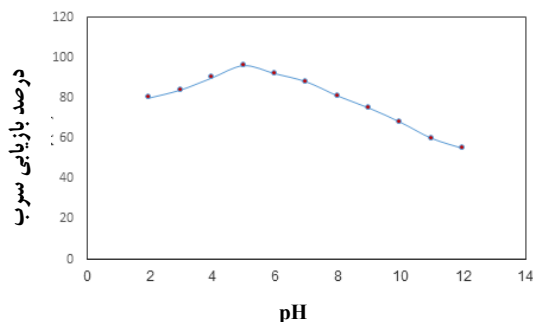
شکل ۵ بررسی اثر نوع حلال شوینده بر درصد بازیابی یون سرب (شرایط آزمون: غلظت محلول سرب ۱ میکروگرم بر لیتر، غلظت لیگاند ۰/۰۰۱ مول بر لیتر، pH برابر با ۵، مقدار جاذب ۵۰ میلی‌گرم، زمان استخراج و واجذب ۱۳ دقیقه)

تأثیر حجم حلال بر استخراج سرب در گستره ۲ تا ۵ میلی‌لیتر بررسی شد. یون‌های سرب تا حجم ۲ میلی‌لیتر افزایش یافتند و پس از آن ثابت باقی ماند. بنابراین، مقدار ۲ میلی‌لیتر به دلیل بازده استخراج بالا به‌عنوان مقدار بهینه حلال انتخاب شد.

بررسی اثر زمان استخراج و واجذب

زمان تماس محلول با جاذب از جمله مشخصه‌های تأثیرگذار بر فرایند استخراج است. به همین دلیل تأثیر زمان استخراج و واجذب فلز سرب در زمان‌های ۲، ۵، ۸، ۱۰، ۱۳، ۱۵، ۲۰، ۳۰ دقیقه بررسی شد. برپایه نتیجه‌ها به‌دست آمده (شکل ۶)، بازده استخراج تا ۱۳ دقیقه افزایش یافت ولی پس از آن ثابت باقی‌ماند.

فلز-کیلیت است. بنابراین، مقدار ۰/۰۰۱ مول بر لیتر از لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین برای استخراج سرب انتخاب شد.

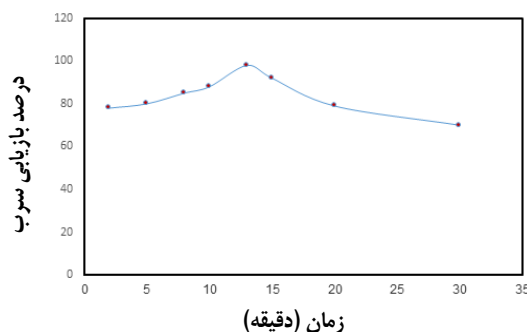


شکل ۴ اثر pH بر درصد بازیابی یون سرب، (شرایط آزمون: غلظت محلول سرب ۱ میکروگرم بر لیتر، غلظت لیگاند ۰/۰۰۱ مول بر لیتر، مقدار جاذب ۵۰ میلی‌گرم، شویش با ۲ میلی‌لیتر متانول-نیتریک اسید ۰/۵ مول بر لیتر، زمان استخراج و واجذب ۱۳ دقیقه)

بررسی اثر نوع و حجم حلال شوینده

قدرت شویش کامل آنالیت جذب‌شده با یک شوینده مناسب بسیار حائز اهمیت است [۱۹]. بنابراین، انتخاب یک حلال با عملکرد مناسب برای پیش‌تغلیظ و استخراج فلزهای سنگین از اهمیت بالایی برخوردار است. برای این منظور در این پژوهش حلال‌های متفاوتی از جمله اتانول-نیتریک اسید ۰/۵ مول بر لیتر، متانول-نیتریک اسید ۰/۵ مول بر لیتر و استونیتریل-نیتریک اسید ۰/۵ مول بر لیتر بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، از بین این سه حلال، توانایی واجذب حلال متانول-نیتریک اسید ۰/۵ مول بر لیتر بیشتر از بقیه حلال‌ها بود. بنابراین، به‌عنوان حلال شویش انتخاب شد.

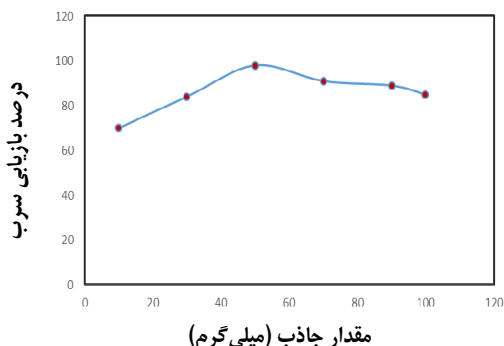
استخراج را داشت و در مقادیر کمتر از ۵۰ میلی گرم، بازده استخراج به علت ناکافی بودن مقدار جاذب برای استخراج کامل کمپلکس سرب، پایین است. شرایط بهینه به دست آمده در روش استخراج فاز جامد سرب با استفاده از نانوذره های مغناطیسی اصلاح شده با مایع یونی دابکو در جدول ۲ نشان داده شده است.



شکل ۶ بررسی اثر زمان استخراج بر درصد بازیابی یون سرب (شرایط آزمون: غلظت محلول سرب ۱ میکروگرم بر لیتر، غلظت لیگاند ۰/۰۰۱ مول بر لیتر، pH برابر با ۵، مقدار جاذب ۵۰ میلی گرم، شویش با ۲ میلی لیتر متانول-نیتریک اسید ۰/۵ مول بر لیتر)

بررسی اثر مقدار جاذب

مقدار جاذب بر مقدار پیش تغلیظ کاتیون فلزی تاثیرگذار است. در غلظت ثابتی از یون های فلزی، هرچه مقدار جاذب بیشتر باشد سطح بزرگتر و مکان های جذب بیشتری در اختیار کاتیون های جذب شونده قرار می گیرند [۲۰]. برای مطالعه تاثیر مقدار جاذب بر استخراج فلز سرب، مقادیر ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم در نظر گرفته شد. برپایه نتیجه های به دست آمده (شکل ۷)، ۵۰ میلی گرم از جاذب مایع یونی بیشینه



شکل ۷ بررسی اثر مقدار جاذب بر درصد بازیابی یون سرب (شرایط آزمون: غلظت محلول سرب ۱ میکروگرم بر لیتر، غلظت لیگاند ۰/۰۰۱ مول بر لیتر، pH برابر با ۵، زمان استخراج و واجذب ۱۳ دقیقه)

جدول ۲ شرایط بهینه به دست آمده برای روش استخراج فلز سرب

عاملها	pH	غلظت لیگاند (مول بر لیتر)	مقدار جاذب (میلی گرم)	نوع حلال	حجم حلال (میلی لیتر)	زمان استخراج و واجذب (دقیقه)
مقادیر بهینه	۵	۰/۰۰۱	۵۰	متانول-نیتریک اسید	۲	۱۳

تأثیری بر جذب ندارد. این نتیجه ها نشان می دهد که این روش بسیار مقاوم در برابر غلظت بالای نمک است.

بررسی مزاحمت های یونی

تأثیر برخی یون های مزاحم که در محیط واقعی وجود دارند نیز بر جذب کمپلکس سرب، بررسی شد. یونی مزاحم شناخته می شود که موجب تغییر نشانک جذب در گستره ۵

بررسی اثر نمک

با ثابت نگه داشتن عامل های دیگر، تاثیر قدرت یونی بر عملکرد استخراج فاز جامد با افزودن مقادیر متفاوت نمک سدیم کلرید در گستره صفر تا ۳۰ درصد جرمی حجمی بررسی شد. نتیجه ها نشان داد که مقدار استخراج در گستره غلظتی مورد بررسی به تقریب ثابت است و افزودن نمک هیچ

شرایط بهینه مورد ارزیابی قرار گرفت که نتیجه‌های مربوط در جدول ۴ گزارش شده است. همان‌طور که در نتیجه‌ها دیده می‌شود، روش پیشنهادی حساسیت و پایداری خوبی دارد و توانایی تجزیه سرب در سطوح غلظتی بسیار کم را دارد.

جدول ۴ ارقام شایستگی به‌دست آمده برای استخراج فلز سرب با نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح‌شده با مایع یونی

مقدار	عامل
۰٫۹۹۸۶	ضریب تعیین
۰٫۲۵	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)
۱۰۰	عامل پیش‌تغلیظ
۰٫۸ - ۱٫۶	گستره خطی (میکروگرم بر لیتر)
۱٫۸	درصد انحراف نسبی روز (n=4)
۲٫۵	درصد انحراف نسبی بین روزها (n=4)

اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های واقعی

برای تعیین کاربرد روش توسعه‌یافته در پژوهش حاضر، روش اندازه‌گیری فلز سرب با نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح‌شده با مایع یونی در نمونه‌های آبی متفاوت (آب باران، آب آشامیدنی منطقه شهرک غرب تهران، آب معدنی) به کار گرفته شد. به منظور بهبود صحت روش، آزمون‌های بازده نسبی با افزایش مقادیر متفاوت سرب صورت گرفت. جدول ۵ نتیجه‌های به دست آمده را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، درصد بازده استخراج بین ۹۰ تا ۹۷ به‌دست آمد که صحت روش حاضر را تایید می‌کند.

±% شود [۲۱]. لیگاند ۸-هیدروکسی‌کینولین با تعدادی از فلزهای واسطه و نیم فلزها در محیط اسیدی واکنش می‌دهد، ولی با فلزهای قلیایی و قلیایی‌خاکی و سایر عناصر واکنش نمی‌دهد [۳]. در همه آزمایش‌ها، محلولی از سرب با غلظت ۱ میلی‌گرم بر لیتر به کار گرفته شد. نتیجه این بررسی در جدول ۳ گزارش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود یون‌های مزاحم بررسی‌شده در این پژوهش مزاحمت جدی در پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری سرب ایجاد نمی‌کنند.

جدول ۳ اثر یون‌های مزاحم بر استخراج Pb(II)

حد اطمینان (mg l ⁻¹)	ترکیب افزوده‌شده (حاوی یون مزاحم)	یون مزاحم
۱۰۰۰	NH ₄ Cl	Cl ⁻
۴۰۰	NaF	F ⁻
۶۰۰	Na ₃ PO ₄	PO ₄ ³⁻
۵۰۰	Na ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻
۷۰۰۰	NaCl	Na ⁺
۲۰۰۰	CaCl ₂	Ca ²⁺
۱۰	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Fe ³⁺
۱۰	Zn(NO ₃) ₂	Zn ²⁺
۱۰	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Cu ²⁺
۱۰	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Ni ²⁺
۱۰	Co(NO ₃) ₂	Co ²⁺

ارقام شایستگی

برای بررسی کارایی روش، عامل‌های تجزیه‌ای مانند ضریب تعیین، حد تشخیص، دقت و گستره خطی تحت

جدول ۵ اندازه گیری سرب در نمونه های واقعی

نمونه	مقدار سرب افزوده شده ($\mu\text{g l}^{-1}$)	مقدار سرب یافت شده* ($\mu\text{g l}^{-1}$)	درصد بازیابی
آب باران شهر تهران	۰	$10 \pm 1,3$	---
	۲۰	$28,5 \pm 1,1$	۹۲,۵
	۴۰	$46,25 \pm 1,8$	۹۰,۶
آب آشامیدنی منطقه شهرک غرب تهران	۰	$2,2 \pm 2,5$	---
	۲۰	$20,4 \pm 2,3$	۹۱
	۴۰	$39,74 \pm 1,9$	۹۳,۸
آب معدنی	۰	---	---
	۲۰	$19,34 \pm 1,7$	۹۶,۷
	۴۰	$39,12 \pm 1,2$	۹۷,۸

* میانگین سه بار اندازه گیری \pm انحراف استاندارد

انحراف نسبی روش حاضر با روش های دیگری که برای پیش تغلیظ و اندازه گیری فلز سرب به کاررفته است، در جدول ۶ گزارش شده است. این روش در مقایسه با روش های دیگر درصد انحراف نسبی و حد تشخیص پایین تری دارد.

مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش
روش پیشنهادی گزارش شده با روش های متفاوتی که برای اندازه گیری و پیش تغلیظ فلز سرب به کار گرفته شده است، مقایسه شد. حد تشخیص، عامل پیش تغلیظ و درصد

جدول ۶ مقایسه روش پیشنهادی استخراج سرب با سایر روش ها

روش	دستگاه اندازه گیری	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	عامل پیش تغلیظ	درصد انحراف نسبی	مرجع
استخراج فاز جامد	جذب اتمی شعله ای	۰,۳	۱۰۰	۲,۸	۲۲
استخراج فاز جامد	جذب اتمی شعله ای	۱,۶۶	۲۰۰	۱,۳۴	۲۳
استخراج فاز جامد	جذب اتمی شعله ای	۵,۰	۲۰	۲,۴	۲۴
استخراج فاز جامد	جذب اتمی شعله ای	۰,۲۵	۱۰۰	۱,۸	این پژوهش

به عنوان جاذب به کار گرفته شد. برپایه نتیجه های به دست آمده در این روش به دلیل عدم نیاز به ستون، زمان کمتری صرف جداسازی و پیش تغلیظ می شود و جداسازی مغناطیسی مقدار جداسازی را تا حد زیادی بهبود داده است. این روش می تواند جایگزین روش های گران قیمت دیگری که برای

نتیجه گیری

وارد شدن فلزهای سنگین به آب های محیطی می تواند اثرات زیان باری بر سلامت موجودات زنده داشته باشد، از این رو، در پژوهش حاضر به منظور اندازه گیری فلز سرب، روش استخراج فاز جامد بر پایه نانوذره های مغناطیسی

آمده از این مطالعه نشان داد که نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح‌شده با مایع یونی قابلیت بسیار بالایی برای استخراج فلزهای سنگین سرب از محلول‌های آبی دارند.

استخراج فلز سرب به کار می‌رود، شود. با توجه به این که مایع‌های یونی قابل طراحی هستند، کارایی استخراج و گزینش‌پذیری نیز قابل تنظیم است. این روش توسعه‌یافته، سریع، ساده و ارزان برای جذب سریع فلزهای سنگین در حجم‌های زیاد نمونه‌ها است و به‌طور کلی نتیجه‌های به‌دست

مراجع

- [1] Samadi, S.; Kharkhaneh, A.; Moghadam, M.; Zakaria, A.; Journal of Applied Researches in Chemistry (JARC) 2, 61-73, 1398.
- [2] Lin, H.T.; Wong, S.S.; Li, G.Ch.; Journal of Food and Drug Analysis 12, 74-167, 2004.
- [3] Mehrabad, T.; Sheikhloouie, H.; Arjmandi Rad, F.; Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran (NSMSI) 4, 61-68, 1393.
- [4] Muhammad, S.; Shah, M.T.; Khan, S.; Microchemical Journal 98, 334-341, 2011.
- [5] Bakirdere, S.; Yaroğlu, T.; Tirik, N.; Demiröz, M.; Fidan, A.K.; Maruldali, O.; Karaca, A.; Journal of Spectroscopy 1, 1-7, 2013.
- [6] AL- Rajhi, M.A.; American Journal of Environmental Sciences 10, 283-288, 2014.
- [7] Feist, B.; Mikula, B.; Pytlakowska, K.; Puzio, B.; Buhl, F.; Journal of Hazardous Materials 152, 1122-1129, 2008.
- [8] Trzcinka-Ochocka, M.; Brodzka, R.; Janasik, B.; Journal of Clinical Laboratory Analysis 30, 130-139, 2016.
- [9] Arpa, Ç.; Aridaşir, I.; Journal of Analytical Methods in Chemistry 1, 1-7, 2018.
- [10] Iwasaki, T.; Morikane, R.; Edura, T.; Tokuda, M.; Tsutsui, K.; Wada, Y.; Kawarada, H.; Carbon 45, 2351-2355, 2007.
- [11] Ayata, S.; Bozkurt, S.; Ocakoglu, K.; Talanta 84, 212-215, 2011.
- [12] Hong-Yan Lü, A.; Shu-Hong Yang, A.; Jia Deng, A.; and Zhan-Hui Zhang, A.; Australian Journal of Chemistry 63, 1290-1296, 2010.
- [13] Wang, S.; Zhang, Z.; Liu, B.; Li, J.; Catalysis Science & Technology 3, 2104, 2013.
- [14] Ying, A.; Ni, Y.; Xu, S.; Liu, S.; Yang, J.; Li, R.; Industrial & Engineering Chemistry Research 53, 5678-5682, 2014.
- [15] Sahebi, H.; Konozi, E.; Ezabadi, A.; New Journal of Chemistry 43, 13554-13570, 2019.
- [16] Abdolmohammad-Zadeh, H.; Hassanlouei, S.; Zamani, M.; RSC Adv. 7, 23293-23300, 2017.
- [17] Rezaee, M.; Yamini, Y.; Khanchi, A.; Faraji, M.; Saleh, A.; Journal of Hazardous Materials 178, 766-770, 2010.
- [18] Durukan, I.; Arpa Şahin, C.; Bektaş, S.; Microchemical Journal 98, 215-219, 2011.
- [19] Zhou, Q.; Ding, Y.; Xiao, J.; Analytical and Bioanalytical Chemistry 385, 1520-1525, 2006.
- [20] Mahmoud, M.; Talanta 45, 309-315, 1997.
- [21] khourasani, R.; Dindarloo, K.; Rahmanian, O.; Goudarzi, B.; Journal of Applied Researches in Chemistry (JARC) 44, 171-185, 1396.
- [22] Gouda, A.A.; Zordok, W.A.; Turkish Journal of Chemistry 42, 1018 - 1031, 2018.
- [23] Fasih Ramandi, N.; Shemirani, F.; Talanta 131, 404-411, 2015.
- [24] Şahin, U.; Tokalioglu, S.; Kartal, S.; Ulgen, A.; Chemia Analityczna 50, 529-237, 2005.

Preconcentration and determination of Pb(II) using magnetic nanoparticles coated with DABCO-PDO ionic liquid with FAAS in aqueous samples

Sara Khodadadi¹, Elaheh Konoz^{*1}, Ali Ezabadi³ and Ali Niazi⁴

1. PhD Student of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Islamic Azad University Central Tehran Branch, Tehran, Iran.
2. Associate Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Islamic Azad University Central Tehran Branch, Tehran, Iran.
3. Assistant Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Islamic Azad University Central Tehran Branch, Tehran, Iran.
4. Professor of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Islamic Azad University Central Tehran Branch, Tehran, Iran.

Abstract: In this study, magnetic nanoparticles modified with DABCO-PDO ionic liquid were used to preconcentration and determination of trace amount of Pb(II) in aqueous samples using a flame atomic absorption instrument. Experimental factors affecting Pb(II) extraction and preconcentration were investigated and optimized. The calibration curve for Pb(II) was linear under the optimum condition in the concentration range of 0.8-1.6 $\mu\text{g l}^{-1}$ with the determination coefficient of 0.9986. The concentration factor of Pb(II) was 100 with the detection limit of 0.25 $\mu\text{g l}^{-1}$. The relative standard deviations (RSD %) for the concentration of the method were 1.8 and 2.5, respectively, with 4 successive replications in one day and between days. Lead determination was successfully applied for aqueous samples (rainwater in Tehran, tap water in Shahrak Gharb, Tehran, and mineral water). Recoveries in the ranges 90.6-97.8 were reported. Structure and morphology of the synthesized nanosorbent were investigated by using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis, scanning electron microscopy (SEM), and X-ray powder diffraction (XRD).

Keywords: Lead, Magnetic nanoparticles coated with DABCO-PDO, FAAS, Aqueous samples