

استفاده از جاذب آمبرلیت ۴-XAD به منظور جذب فلزات سنگین کبالت و مس از نمونه آب دریای خزر

مرتضی کاشفی الاصل*^۱ و نسیم صوفی^۲

۱- گروه محیط زیست، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

۲- گروه شیمی دریا، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

تاریخ پذیرش: ۹۰/۱۰/۲۵

تاریخ دریافت: ۹۰/۴/۱۴

چکیده

آمبرلیت ۴-XAD (پلیمر پلی استیرن دی وینیل بنزن) با داشتن ویژگی های فیزیکی - شیمیایی مناسب مانند تخلخل، سطح جذب بالا، پایداری و خلوص، رزینی با استفاده بسیار در فرایند جذب فلزات سنگین مانند مس و کبالت می باشد. در این مطالعه، یون مس و کبالت توسط آمبرلیت ۴-XAD جذب گردید، همچنین تاثیر pH بر روی نمونه ها بررسی شد و pH بهینه برای جذب این یون توسط جاذب جدید بین ۷/۵ تا ۶ به دست آمد. درصد بازیابی به دست آمده در این محدوده pH بالای ۹۰ درصد می باشد. همچنین فاکتورهای زمان بهینه، تعیین ظرفیت وحد تشخیص نیز مورد بررسی قرار گرفت. فرایند پیشنهادی برای تعیین میزان یون کبالت و مس موجود در نمونه آب های طبیعی (دریایی) با روش اسپکتروسکوپی جذب اتمیک شعله ای Varian-GT1۰۰ انجام گردید. درصد بازیابی برای مس و کبالت به ترتیب ۹۳ درصد و ۸۵ درصد می باشد و انحراف استاندارد محاسبه شده به ترتیب ۵ و ۵/۶ می باشد. این امر حاکی از این می باشد که این روش پیشنهادی از صحت، فاکتور غنی سازی و سادگی برخوردار است.

واژگان کلیدی: آمبرلیت ۴-XAD، اسپکتروسکوپی جذب اتمیک شعله ای، نمونه آب دریای خزر

مقدمه

گزارش های متعدد در مناطق مختلف حاکی از آلودگی منابع آب سطحی و زیر زمینی به انواع آلاینده ها وجود دارد. بنابراین حفظ و نگهداری این سرمایه الهی و جلوگیری از ادامه روند آلودگی این منابع ضروری است. در این راستا شناخت منابع بالقوه آلاینده از لحاظ کمی و کیفی و بررسی راه های حذف و کاهش آلودگی منابع آب، رسالتی

است که بر عهده همگان به ویژه نیروهای متخصص و متعهد کشور است. از جمله آلاینده‌هایی که در اثر رشد صنعت و تکنولوژی منابع آب را به خصوص در دریاها و اقیانوس‌ها آلوده ساخته فلزات سنگین می‌باشند که مشکلات زیست محیطی زیادی به بار آورده است. میزان این مواد در غلظت‌های بالاتر از حد مجاز تعیین شده، منجر به عوارض سوء بهداشتی و زیست محیطی می‌گردد (یغمایان، ۱۳۸۷).

مطالعات پراکنده‌ای در زمینه ویژگی‌های رزین آمبرلیت XAD-۴ بر آلاینده‌های معدنی و آلی صورت گرفته است. لیکن در خصوص حذف فلزات سنگین توسط رزین آمبرلیت XAD-۴ اصلاح شده با لیگاند ایمینو دی استیک اسید تحقیق مشخصی صورت نگرفته است. اساس و مبنای حذف فلزات سنگین فرآیند جذب سطحی می‌باشد (بیات، ۱۳۸۲).

این فرآیند امروزه به صورت گسترده‌ای در تصفیه پیشرفته فاضلاب‌ها، مورد استفاده قرار می‌گیرد در این فرآیند مواد آلی و برخی مواد معدنی جذب سطح مواد جاذب می‌شوند.

استیرن دی وینیل بنزن که به نام تجاری سری‌های آمبرلیت XAD موجود است، دارای خاصیت فیزیکی و شیمیایی همچون تخلخل، سطح جذب بالا، پایداری، خلوص و ساختار پلی آروماتیکی می‌باشد. (Rohm & Hass, 1997). خواص یاد شده از جمله عواملی می‌باشند که در انتخاب موضوع تحقیق موثر بوده‌اند. هدف از انجام پژوهش حاضر استفاده از جاذب آمبرلیت XAD-۴ به منظور پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری یون‌های مس و کبالت در نمونه آب دریای مازندران است.

مواد و روش‌ها

در پژوهش حاضر دما در ۲۱ درجه سانتی‌گراد دمای بهینه ثابت نگه داشته شد، زیرا تغییر دما در میزان فعالیت رزین تاثیر گذار است و با افزایش یا کاهش دما سیالیت (mobility) تغییر خواهد کرد (Ferreria *et al.*, 1999).

Dongmei *et al.*, 2006

ظرفیت جذب رزین با محلول‌های فلزی به کار برده شده در غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ ppm با کنترل دما در ۲۱ درجه سانتی‌گراد با تبعیت از رابطه (۱) تعیین گردید.

$$Q = \frac{(c_0 - c_t)V}{W} \quad (1)$$

Q = مقدار یون موجود در رزین که همان ظرفیت رزین است

C = غلظت اولیه بر حسب میلی گرم بر لیتر

C_t = غلظت بعد از جذب بر حسب میلی گرم بر لیتر

W = جرم نمونه رزین بر حسب گرم

V = حجم محلول بر حسب لیتر

با استفاده از این رابطه ظرفیت رزین در مجاورت با یون مس برابر $69/90$ میلی گرم بر گرم و در مجاورت یون کبالت برابر $39/6$ میلی گرم بر گرم است.

برای تهیه بافرهایی با محدوده ی pH $3/5$ تا $6/5$ از محلول های استات سدیم ($C_2H_3NaO_2$) $0/001$ مولار و استیک اسید $0/001$ مولار (CH_3COOH) استفاده شد. برای تهیه ی بافرهای ی با محدوده pH $8/5$ تا $6/5$ از سدیم دی هیدروژن فسفات (NaH_2PO_4) $0/001$ مولار و دی سدیم هیدروژن فسفات (NaH_2PO_4) $0/001$ مولار استفاده گردید. با استفاده از مواد مذکور دامنه pH بین $3/5$ تا $8/5$ به منظور تعیین pH مناسب بررسی گردید.

جهت تهیه ی محلول های استوک ابتدا استوک اولیه با غلظت 500 میلی گرم در لیتر ساخته شد. سپس استوک ثانویه از استوک اولیه تهیه گردید. (Rohm and Hass Co. ۱۹۹۷)

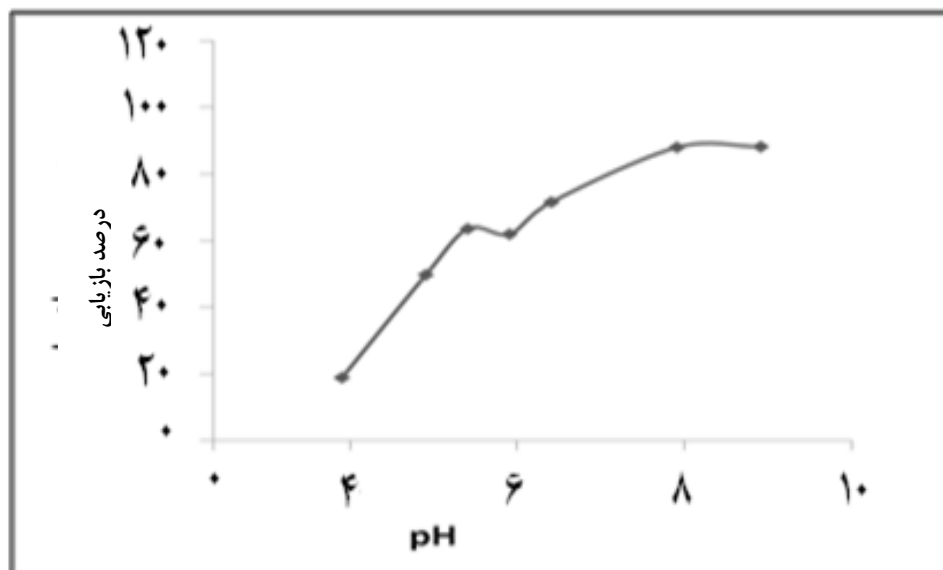
پس از تهیه بافرهای مورد نظر یعنی pH های $3/5$ ، $4/5$ ، $5/5$ ، $6/5$ ، $7/5$ و $8/5$ در هشت بالون 100 میلی لیتری 10 میلی لیتری از بافرهای مربوط به هر pH ریخته و 1 سی سی از نیترات مس غلظت 50 میلی گرم بر لیتر به بالون ها اضافه گردید. در مرحله بعد با آب مقطر تمام بالون ها به حجم رسانده شد. در این مرحله محلول های $0/5$ میلی گرم بر لیتر، جداگانه در حضور $0/1$ گرم رزین به مدت 4 ساعت مخلوط گردید. (با استفاده از همزن برقی با دور 180 دور بر ثانیه). پس از پایان 4 ساعت محلول های مورد نظر صاف گردید. رزین روی کاغذ صافی با 10 میلی لیتر اسید نیتریک $0/5$ مولار شستشو شد. سپس رزین های شسته شده، به مدت 4 ساعت همگن گردید (خانزاده، ۱۳۸۸). پس از 4 ساعت محلول ها صاف گردیدند. برای تعیین میزان یون های مس و کبالت محلول زیر صافی از دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله ای مدل 100 Varian-GT استفاده گردید.

نتایج

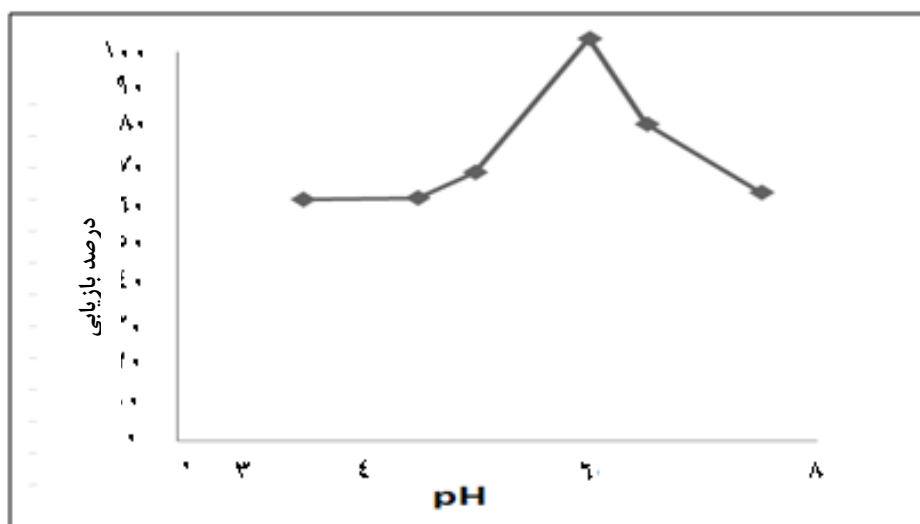
میزان جذب یون های مس و کبالت در دامنه pH $3/5$ تا $8/5$ در جدول (۱) آورده شده و نمودارهای میزان بازیابی یون ها در دامنه pH های مورد نظر در شکل های (۱ و ۲) نشان داده شده است. درصد بازیابی (recovery) برای این مس و کبالت به ترتیب 104 درصد و 90 درصد می باشد.

جدول ۱- اثر pH بر میزان جذب مس و کبالت توسط رزین

pH	میزان جذب مس (میلی گرم برلیتر)	میزان جذب کبالت (میلی گرم برلیتر)
۳/۵	۲/۴۳	۱/۷۵
۴/۵	۲/۴۵	۴/۱۱
۵	۲/۷۸	۱/۸۰
۵/۵	۲/۳۲	۰/۳۲
۶	۴/۴۵	۴/۲
۶/۵	۳/۴	۴/۳
۷/۵	۲/۵۲	۵/۰۲
۸/۵	۲/۸۵	۵/۰۳



شکل ۱- نمودار میزان بازیابی یون کبالت در دامنه pH های مختلف



شکل ۲- نمودار میزان بازیابی یون مس در دامنه pH های مختلف

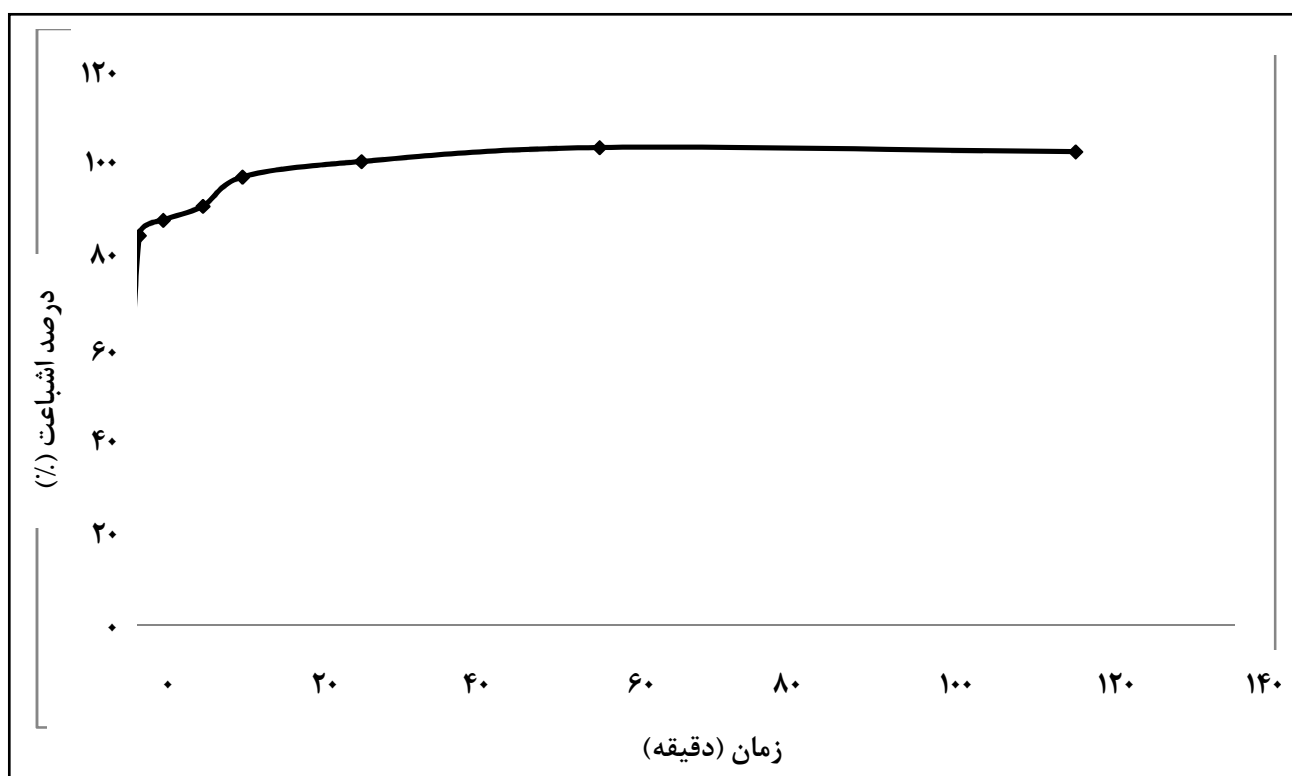
همان طور که بیان شده در pH های بهینه ۷/۵ برای یون مس و ۶ برای یون کبالت در زمان های متفاوت به بررسی بهترین زمان ممکن برای جذب یون های مذکور پرداخته شد. حاصل این بررسی در جدول های (۳ و ۲) بیانگر میزان جذب یون ها، توسط رزین سنتز شده در بهترین زمان ممکن می باشد. همچنین درصد اشباع رزین در زمان های مورد نظر در شکل های (۳ و ۴) نشان داده شده است. درصد جذب فلزهای مذکور توسط رزین در ۲ دقیقه توسط رزین سنتز شده برای مس و کبالت ۸۱ درصد و ۷۰ درصد می باشد.

جدول ۲- میزان جذب مس در pH ۷/۵ در زمان های مختلف

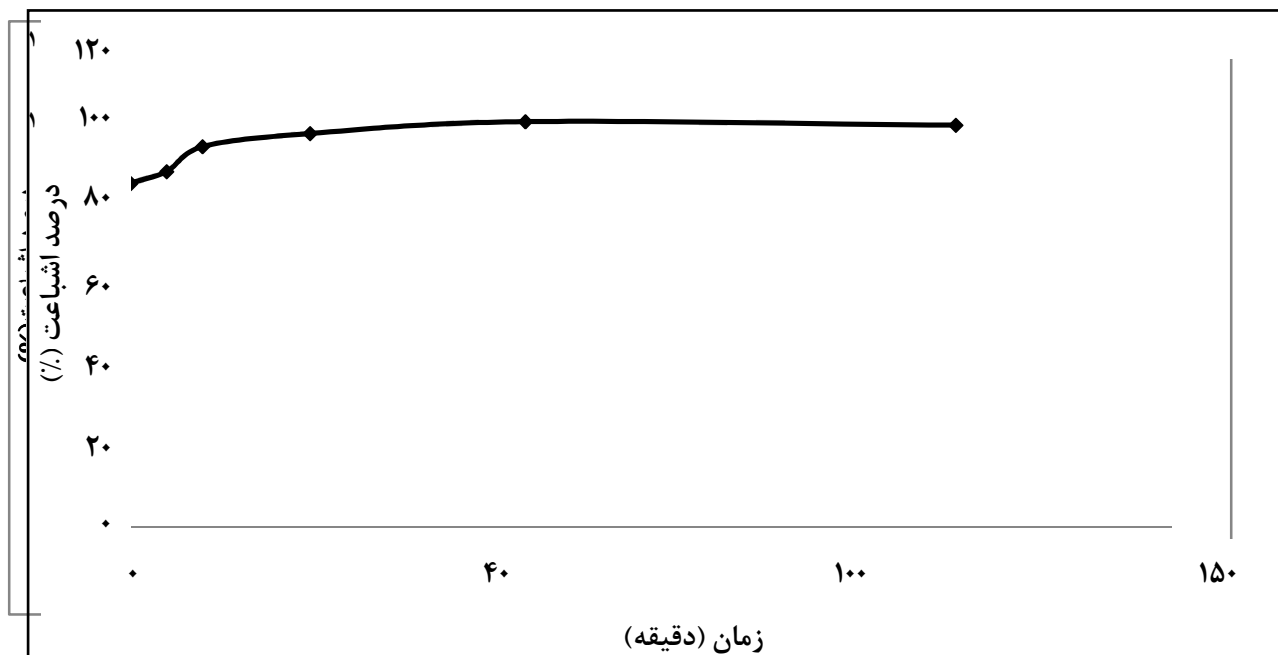
زمان (دقیقه)	غلظت اولیه مس (میلی گرم بر لیتر)	غلظت مس (میلی گرم بر لیتر)	درصد جذب
۲	۶۰	۲۲/۱	۶۳/۱۶
۵	۶۰	۲۷/۱	۵۳/۸۳
۱۰	۶۰	۲۹/۳	۵۱/۱۶
۱۵	۶۰	۱۸	۷۰
۳۰	۶۰	۱۶	۷۳/۳۳
۶۰	۶۰	۱۵	۷۵
۱۲۰	۶۰	۱۶	۷۳/۳۳

جدول ۳- میزان جذب کبالت در pH ۷/۵ در زمان‌های مختلف

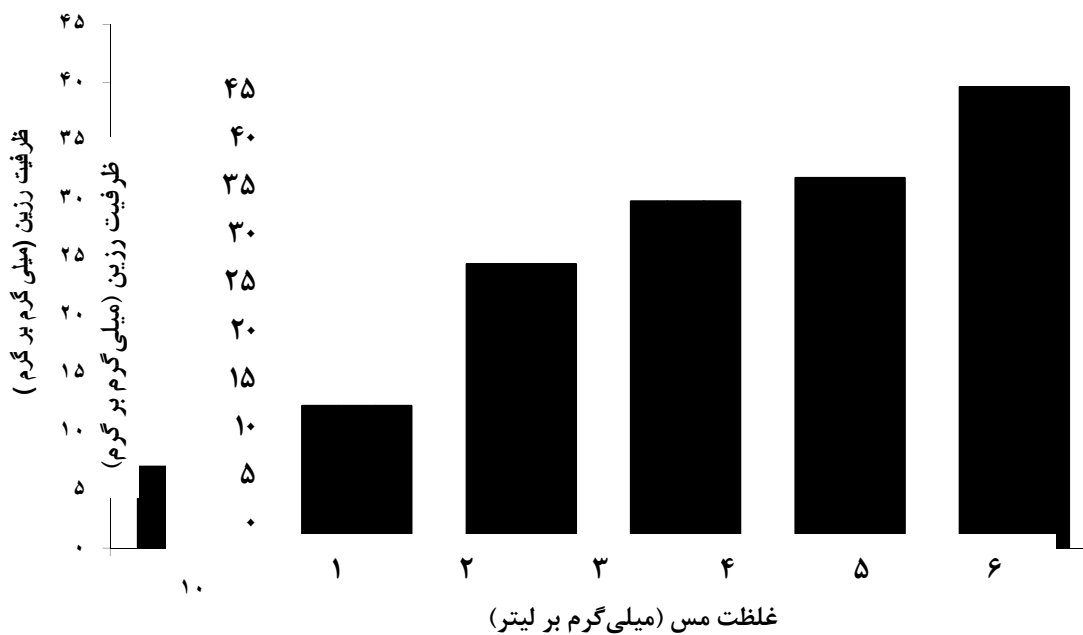
زمان (دقیقه)	غلظت اولیه کبالت (میلی گرم بر لیتر)	غلظت کبالت (میلی گرم بر لیتر)	درصد جذب
۲	۶۰	۳۸	۳۶/۶۶
۵	۶۰	۳۹/۲	۳۴/۶۶
۱۰	۶۰	۳۳/۳	۴۴/۵
۱۵	۶۰	۳۰/۱	۴۹/۸۳
۳۰	۶۰	۳۰/۰۲	۴۹/۹۶
۶۰	۶۰	۳۰	۵۰
۱۲۰	۶۰	۳۰	۵۰



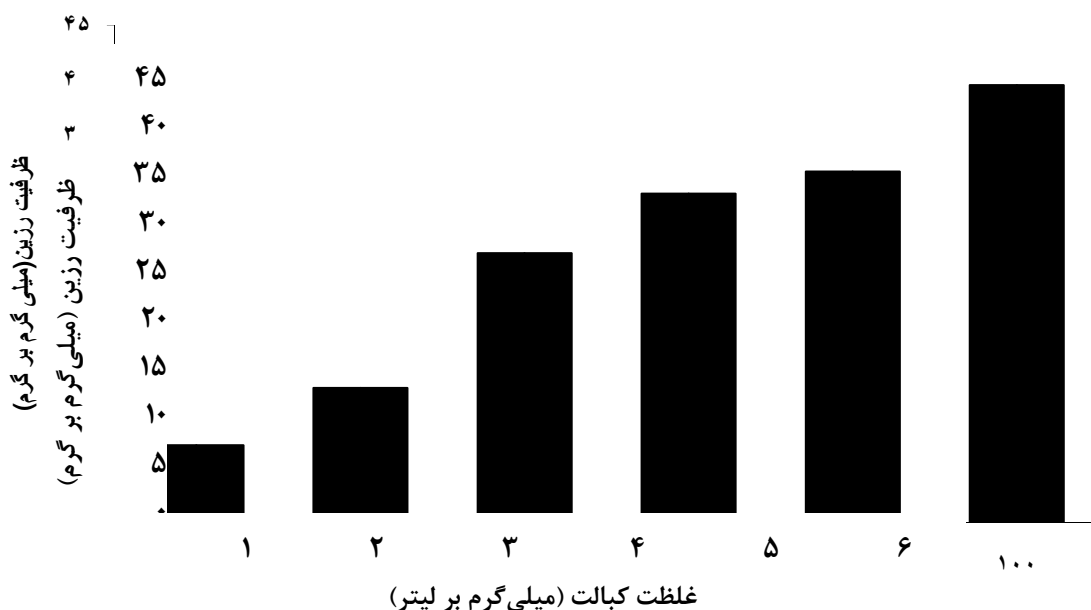
شکل ۳- نمودار میانگین درصد اشباع رزین در مجاورت یون مس



شکل ۴- نمودار میانگین درصد اشباع رزین در مجاورت یون کبالت



شکل ۵- نمودار ظرفیت رزین XAD-۴ در مجاورت مس



شکل ۶- نمودار ظرفیت رزین XAD-4 در مجاورت کبالت

نتایج بررسی کارایی رزین بر روی نمونه های آب دریا

با بررسی کارایی رزین سنتز شده بر روی نمونه های واقعی آب دریا مقادیر جذب یون های مس و کبالت موجود در نمونه ها اندازه گیری شد. نتایج آنالیز آماری حاصله در ۳ تکرار در جدول ها (۵ و ۴) نشان داده شده است.

جدول ۴- میانگین، خطای استاندارد و انحراف معیار جذب یون مس در نمونه آب دریای خزر در سه تکرار

غلظت (میلی گرم بر لیتر)	SD	%RSD	میانگین غلظت ها
۴/۴۵	۰/۲۱۳	۵	۴/۳۰
۴/۶۵			
۴/۵۴			

جدول ۵- نتایج خطای استاندارد و انحراف معیار جذب یون کبالت در نمونه آب دریای خزر در سه تکرار

غلظت (میلی گرم بر لیتر)	SD	%RSD	میانگین غلظت ها
۳/۹۶	۰/۹۱۲	۵/۶	۴/۳۸
۴/۲۵			
۴/۲۲			

با بررسی غلظت‌های به دست آمده بالاترین درصد recovery به دست آمده برای یون‌های مس و کبالت به ترتیب ۹۳ و ۸۵ درصد بود.

بحث و نتیجه‌گیری

در این تحقیق سنتز جاذب جدید آمبرلیت XAD-۴ برای جذب دو نوع فلز سنگین مس و کبالت در نمونه‌های مختلف آزمایشگاهی مورد آزمایش قرار گرفت و پارامترهای مورد بررسی نظیر pH، دما، یون‌های مزاحم، زمان و تعدادی متغیرهای دیگر برای آن بهینه گردید.

رزین‌های آمبرلیت رزین‌های تجاری بر پایه پلیمری هستند که می‌توانند با لیگاندهای متفاوت زوج شوند و راندمان جذب آن‌ها بنا به اینکه با کدام لیگاند زوج می‌شود، متغیر می‌باشد.

Kara و همکاران (۲۰۰۹) نیز با تشکیل کمپلکس با آمونیوم پیرولیدین دی‌تیوکاربامات (APDC) که کاربرد گسترده‌ای در ستون کوچک پر شده با رزین آمبرلیت XAD دارد، ظرفیت جذبی رزین را تا چندین برابر بهبود داده‌اند. همچنین در روش ارائه شده توسط Bermejo-Barrera و همکاران (۲۰۰۸) با به کارگیری تری بوتیل به عنوان اصلاح‌کننده به همراه آمبرلیت XAD-۴ استفاده کرده‌اند. یافته‌های پژوهش حاضر، بر اساس تحقیقات اشاره شده و مقایسه با آن نتایج می‌باشد.

بازیابی (Recovery) این جاذب سنتز شده بالای ۹۰ درصد بوده است. تاثیر pH بر روی فاکتور پیش تغلیظ در موارد بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است و در تحقیقات آمده است.

(Kara et al., ۲۰۰۹; Dongemi et al., ۲۰۰۶; Ferreria et al., ۱۹۹۹) دامنه pH‌های مورد بررسی در تحقیقات اشاره شده، تقریباً اسیدی و پایین است. نتایج تحقیق حاضر نشان داد که pH‌های تقریباً قلیایی بهترین گزینه برای داشتن فاکتور پیش تغلیظ می‌باشند. در مطالعه‌ای بر روی میزان جذب یون‌های کروم، نیکل، کبالت، آهن، روی در دامنه pH ۵-۷ توسط Filik (۲۰۰۲) میزان pH بهینه برای عناصر فوق را بین ۵/۵ تا ۶/۵ بدست آوردند که درصد بازیابی آن حدود ۹۲ تا ۹۴ درصد بود.

در بررسی اثر pH بر بازیابی یون‌های فلزی، در pH‌های بسیار اسیدی، رزین پروتونه شده و نمی‌تواند با فلز بر همکنش دهد، پس بخشی از کاتیون بدون بر هم کنش بارزین خارج می‌شود. در pH‌های بسیار بازی کاتیون رسوب جزئی هیدروکسید تولید کرده و رزین نیز هیدرولیز شده و عملکرد مناسبی در بازیابی کاتیون نخواهد داشت. در pH بهینه به دست آمده ۷/۵ برای یون مس و pH بهینه به دست آمده ۶ برای یون کبالت، یون فلزی با رزین کیلیت‌کننده کمپلکس تشکیل داده و بازیابی مناسبی حاصل می‌کند که درصد جذب فلزات سنگین مورد نظر، بالای ۹۰ درصد می‌باشد.

زمان جذب یون‌های فلزات سنگین توسط جاذب‌های متفاوت متغیر می‌باشد، طبق نتایج حاصله از تحقیقات (Barboza et al., ۲۰۰۲; Bermejo-Barrera et al., ۲۰۰۲; Kara et al., ۲۰۰۹) جاذب‌های پلیمری

XAD اصلاح شده با لیگاند های متفاوت در همان ۲ تا ۵ دقیقه اول بیشترین جذب را انجام می دهند و پس از گذشت زمان این مقدار جذبی که توسط جاذب صورت می گیرد به مقدار ثابتی می رسد.

با مطالعه پیشینه تحقیقات انجام گرفته مانند Kara و همکاران در سال ۲۰۰۹ انحراف استاندارد نسبی با استفاده از جاذب آمبرلیت XAD-۴ کوپل شده با آمونیوم پیرولیدین کمتر از ۶ درصد گزارش شده است که تقریباً با روش پیشنهادی در این مطالعه انحراف استاندارد نزدیک به هم دارد. در مقایسه با روش ارائه شده توسط Dongmei و همکاران (۲۰۰۶) که آمبرلیت XAD-۴ کوپل شده با دی تیزون مورد بررسی قرار گرفته و انحراف استاندارد معادل ۱/۹۶ به دست آمده که نسبت به روش کوپل با لیگاند ایمینودی استیک اسید با توجه به تحقیقات قبلی انجام شده میزان عددی بدست آمده انحراف استاندارد بسیار نزدیک به تحقیقات قبلی می باشد.

حد تشخیص که همان کمترین غلظت قابل آشکارسازی در یک سطح اطمینان معین است. در روش های مختلف کوپل شدگی رزین XAD-۴ با لیگاندهای متفاوت همچون مطالعه Dongmei و همکاران (۲۰۰۶) برابر ۶۰۷ نانوگرم بر لیتر در نتیجه کوپل شدن با دی تیزون (خانزاده، ۱۳۸۸) ۰/۰۰۲۷ (کوپل شدن آمبرلیت با اسید آسپارتیک) بوده است. در مقایسه این روش ها با روش صورت گرفته حد تشخیص نزدیک به این اعداد به دست آمده و ۰/۰۰۳۵ می باشد.

منابع

- اسکوگ، د. ای. ۱۳۲۹. شیمی تجزیه دستگاهی. جلد اول. ترجمه ژ، ع. سلاجقه، م. شمسی پور، ک. کارگشا. انتشارات دانشگاه تهران.
- بیات، ج. ۱۳۸۲. بررسی میزان جذب فلزات سنگین از آب توسط جاذب های کم هزینه. پایان نامه کارشناسی ارشد، گرایش عمران محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز.
- خانزاده، ب. ۱۳۸۸. سنتز رزین سالیسیل آسپارتید XAD-۲ به منظور پیش تغلیظ یون ساماریوم و اندازه گیری آن با روش ICP-AES. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز.
- روحانی، ط. ۱۳۸۱. اندازه گیری کادمیم، آنتیموان به ترتیب با روش های پلاروگرافی، جذب اتمی، اسپکتروفتومتری مشتقی پس از استخراج فاز جامد بارزین های آمبرلیت. پایان نامه کارشناسی ارشد، رشته محیط زیست، دانشگاه تهران.
- یغمایان، ک. ۱۳۷۸. بررسی حذف فلزات سنگین As, Co, Cr, Fe, Hg, Ni, Pb و V از پساب صنعتی توسط جلبک. رساله دکتری، رشته بهداشت محیط، دانشگاه تهران.

Bermejo-Barrera, P., Anllo-Sendín, R.M., Cantelar-Barbazán, M.J. & Bermejo-Barrera, A. ۲۰۰۸. Selective preconcentration and determination of

- tributyltin in fresh water by electrothermal atomic absorption spectrometry Anal Biounal chem. ۳۷۲(۷-۸):۸۳۷-۸۳۹.
- Barboza, M., Almeida, R. M. R. G. & Hokka, C. O. ۲۰۰۲. Intrinsic kinetic parameters of clavulanic acid adsorption by ion-exchange chromatography. Industrial and Engineering Chemistry Research, ۴۱, ۵۷۸۹-۵۷۹۳.
- Dongmei, W., Aixia, W. & Liping, G. ۲۰۰۶. Synthesis and application of amberlite XAD-۲ functionalized with dithizone for Field preconcentration and Separation of Trace Cadmium in Seawater. Analytical Sciences, ۲۲(۹): ۱۲۴۵-۱۲۴۸.
- Kara, D., Fisher, A. & Hill, S. ۲۰۰۹. Determination of trace heavy metals in soil and sediments by atomic spectrometry following preconcentration with Schiff bases on Amberlite XAD-۴. *Journal of Hazardous Materials*, ۱۶۵(۱-۳): ۱۱۶۵-۱۱۶۹.
- Ferreira, S. L. C., Ferreira, J. R., Dantas, A. F., Lemos, V. A., Arauji, N. M. L. & Costa, A. C. S. ۲۰۰۰. Copper determination in natural water samples by using FAAS after preconcentration onto amberlite XAD-۲ loaded with calmagite. Available in: [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00230-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00230-1)
- Filik, H. ۲۰۰۲. Metal ion preconcentration with amberlite XAD- ۲ functionalized with Δ -Palmitoyl- λ -hydroxyquinoline and its analytical applications. Analytical Letters, ۳۵(۵): ۸۸۱-۸۹۴.
- Rohm and Hass Co., ۱۹۹۷. Amberlite XAD-۲ Polymeric Adsorbent. Sigma-Aldrich, Inc