

# JARC

## نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی (علمی - پژوهشی)

سال پانزدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۰

خلاصه مقاله های این نشریه در پایگاه های زیر نمایه می شود:

---

SID.ir  
ISC.gov.ir  
Magiran.com  
Google scholar  
Linkedin

---

## (اعضای هیات تحریریه (به ترتیب حروف الفبا)

دکتر حمیدرضا آقابزرگ	استاد شیمی معدنی، پژوهشگاه صنعت نفت ایران
دکتر سعید تقوایی	استاد شیمی آلی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر محمدرضا جعفری نصر	استاد مهندسی شیمی، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی
دکتر مرتضی خسروی	استاد شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر رضا زادمرد	دانشیار شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
دکتر محمدرضا سهرابی	استاد شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر علی اصغر کتاب	استاد مهندسی پلیمر، دانشگاه امیرکبیر
دکتر علیرضا محجوب	استاد شیمی معدنی، دانشگاه تربیت مدرس
دکتر حسین مهدوی	استاد شیمی پلیمر، دانشگاه تهران

## مشاوران علمی (به ترتیب حروف الفبا)

دکتر آزاده ابراهیمیان	دانشیار شیمی تجزیه، دانشکده فنی فومن، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران
دکتر عبدالرضا ابری	دانشیار شیمی آلی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان
دکتر سیدحمید احمدی	دانشیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
دکتر غلامرضا اسلامپور	استاد شیمی فیزیک، دانشگاه خوارزمی
دکتر اکبر ایراننودخت	استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت ایران
دکتر یونس ایپکچی	استاد شیمی آلی، دانشگاه گیسن آلمان
دکتر هادی پرستار شهری	دانشیار شیمی، دانشگاه صنعتی شریف
دکتر سجاد پیرسا	دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه ارومیه
دکتر فرهاد رحمانی چپانه	استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه کردستان
دکتر مرتضی رضاپور	استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت ایران
دکتر محمدرضا سازگار	استادیار شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر ماندانا صابر تهرانی	استادیار شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر صدیقه صادق حسنی	استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت ایران
دکتر فتح الله صالحی راد	استادیار شیمی فیزیک، پژوهشگاه صنعت نفت ایران
دکتر سجاد صداقت	استاد شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهر قدس
دکتر علی اکبر طرلانی	دانشیار شیمی معدنی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
دکتر بابک عاقل	استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه
دکتر علی عباسیان	استادیار مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات
دکتر محمدسعید عیابی	استاد شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
دکتر هومن فتوره چی	استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه تهران
دکتر نرگس فلاح	استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر
دکتر میرحمیدرضا قریشی	استاد مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
دکتر کریم کاکایی	استاد الکتروشیمی، دانشگاه مراغه
دکتر محمد کرابی	دانشیار مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
دکتر محمدرضا گنجعلی	استاد شیمی تجزیه، دانشگاه تهران
دکتر عبدالرضا مقدسی	دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه اراک
دکتر ابوالقاسم مقیمی	استاد شیمی آلی، دانشگاه امام حسین (ع)
دکتر مرسته ملک زاده	استادیار شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر مریم میرزا آقاییان	دانشیار شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
دکتر مجتبی هادی بیدخویدی	دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه قم
دکتر هنگامه هنرکار	استادیار شیمی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

- ۱ کاربرد چارچوب‌های فلز-آلی نانومتخلخل به‌عنوان حسگرهای شیمیایی .....  
بهار جیحون، یگانه داودآبادی فراهانی و وحید صفری فرد
- ۱۹ تشکیل پیوند آمیدی با اعمال شوک گرمایی و شناسایی سریع فراورده با طیف‌سنجی تحرک یونی .....  
فرشاد میرزایی ولدی، حامد بهرامی و منیژه توضیحی
- ۳۰ حذف متیلن‌بلو در واکنشگاه ناپیوسته با نانوذره‌های کادمیم اکسید تهیه‌شده .....  
کسری بهزاد، پریسا عطارزاده و آفرین بهرامی
- تهیه و شناسایی نانوکاتالیست کبالت-منگنز-سربیم برای به‌کارگیری در فرایند فیشر-تروپش و بررسی تاثیر شرایط عملیاتی بر فعالیت آن .....  
حسام‌الدین هاشمزی، علی‌اکبر میرزایی و امین بهزادمهر
- ۳۷
- تهیه و شناسایی نانوچندسازه کربن نیتريد گرافیتی/کائولن برای حذف فوتوکاتالیستی نیترات از محلول‌های آبی .....  
الهام اسدی، محمد هادی قاسمی، پرویز احمدی اول، ناهید منجمی، مریم افشارپور و مجید بغدادی
- ۵۰
- پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری فنیتروتیون در نمونه‌های آبی و سبزیجات به روش میکرو استخراج مایع پخشی با امواج فراصوت برپایه به‌کارگیری حلال‌های آلی با چگالی کمتر از آب .....  
فائزه خلیلیان و محمد رضایی
- ۵۹
- تهیه نانوکاتالیست مغناطیسی ناهمگن برپایه گرافن اکسید کاهش‌یافته با ذره‌های نیکل و کبالت و بررسی فعالیت آن در واکنش‌های جفت‌شدن هک، سونوگاشیرا و احیای ۴-نیتروفنل .....  
عبدالرضا ابری و فروغ مطلوبی
- ۶۹
- بررسی تاثیر استفاده از گرافن اکسید کاهش‌یافته در بهبود عملکرد چارچوب فلزی آلی مس به‌عنوان الکتروکاتالیست برای واکنش کاهش اکسیژن در پیل‌های سوختی .....  
مهدی مهرپویا و سید علی موسوی
- ۸۳

- تعیین مقادیر بسیار ناچیز رانیتیدین در آب آشامیدنی، قرص، سرم خون و ادرار انسان با یک روش رنگ‌سنجی بر-  
پایه تجمع نانوذره‌های طلا..... ۱۰۰ .....  
مریم مرادی، محمودرضا سهرابی و سعید مرتضوی نیک
- سامانه نانومرکب ساختار اسفنجی رسانا با قابلیت جذب و پوشش‌دهی امواج الکترومغناطیس بر پایه لاستیک  
EPDM و MWCNT: تأثیر ریخت اسفنج و مقدار رسانش الکتریکی ..... ۱۱۱ .....  
هستی بیژنی و علی‌اصغر کتباب
- مقایسه روش استخراج حلالی و غشای مایع با استخراج‌کننده سیانکس ۳۰۱ در استخراج و بازیابی یون‌های  
کبالت دو ظرفیتی ..... ۱۲۵ .....  
رضوان ترکمان
- ساخت بسپار قالب‌مغناطیسی جدید با روش بسپارش نامیزه‌ای پیکرینگ تثبیت‌شده با کیتوسان برای استخراج و  
پیش‌تغلیظ نیکل در نمونه‌های ماهی: بهینه‌سازی با طراحی باکس-بنکن و مطالعه‌های تعادلی، سینتیکی و  
ترمودینامیکی..... ۱۳۶ .....  
فرخنده بازیار و علیرضا طاهری
- کمپلکس نیکل (II) تثبیت‌شده بر نانوذره‌های مغناطیسی به‌عنوان یک کاتالیست نیم‌ناهمگن برای واکنش  
ناقرینه پارگزین نیتروآلدول (هنری) ..... ۱۵۷ .....  
سیدجمال طباطبائی‌رضائی، پونه سیارنژاد، شیما اصغری، حمیده آقاحسینی، عاصمه مشهدی‌ملک‌زاده و علی رضانی

## کاربرد چارچوب‌های فلز-آلی نانومتخلخل به‌عنوان حسگرهای شیمیایی

بهار جیحون<sup>۱</sup>، یگانه داودآبادی فراهانی<sup>۲</sup> و وحید صفری فرد<sup>۳\*</sup>

۱. دانشجوی دکتری شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲. کارشناسی ارشد نانوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۳. استادیار شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

دریافت: اردیبهشت ۹۹ بازنگری: شهریور ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

### چکیده

با رشد جمعیت انسانی، فعالیت‌های روزافزون کارخانه‌ها و در پی آن افزایش انتشار آلاینده‌های زیست‌محیطی در هوا، نیاز به سنجش سریع این آلاینده‌ها در محیط‌های متفاوت بیش از هر زمانی احساس می‌شود. حسگرهای مبتنی بر چارچوب‌های فلز-آلی از نظر هزینه ساخت، سادگی روش، زمان پاسخ کوتاه و بازگشت‌پذیری مناسب گوی سبقت را از دیگر حسگرهای شیمیایی ربوده‌اند و توانسته‌اند جایگاه ویژه‌ای در تشخیص آلاینده‌های سمی و خطرناک به‌دست آورند. این ترکیب‌های نانومتخلخل که با پیوند مراکز فلزی و لیگاندهای آلی از راه پیوند کوئوردیناسیونی ایجاد می‌شوند، به‌دلیل پایداری شیمیایی و گرمای بالا، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. بهره‌برداری از جنبه‌های متفاوت تهیه و ساختاری جدید این سامانه‌ها به موفقیت‌های متنوعی در حوزه ویژگی شیمیایی و فیزیکی منجر شده است که بسیاری از آن‌ها بی‌سابقه هستند. چارچوب‌های فلز-آلی به‌دلیل داشتن ویژگی بی‌همتایی مانند اندازه بزرگ حفره‌ها، مساحت سطح بالا، جذب انتخاب‌پذیر مولکول‌های کوچک و پاسخ‌های نوری در حضور مولکول‌های مهمان، افق امیدبخشی در کاربرد حسگری نشان داده‌اند. در این پژوهش مروری به اصول طراحی حسگرهای چارچوب فلز-آلی و سازوکارهای حسگری این ترکیب‌ها پرداخته شده است.

**واژه‌های کلیدی:** چارچوب‌های فلز-آلی، نانو متخلخل، حسگر، تشخیص، محیط‌زیست

### مقدمه

فعالیت‌های انسانی در محیط‌زیست را شناسایی کنند. همچنین، هنگامی که گونه‌های سمی از حد مورد انتظار تجاوز کردند و یا در اثر یک بیماری غلظت فراورده واکنش‌های متابولیسمی در محیط‌های زیستی بدن تغییر کند، هشدار

حسگرهای شیمیایی از پیشرفته‌ترین روش‌ها برای اندازه‌گیری کمی گونه‌های متفاوت بشمار می‌آیند. حسگرها می‌توانند منابع آلودگی ناشی از فرایندهای صنعتی و

ویژگی‌های بارز این ترکیب‌ها می‌توان به تخلخل فوق‌العاده زیاد، مساحت سطح داخلی بالا، حجم حفره‌های بالا، دامنه وسیع پایداری گرمایی و شیمیایی، گزینش‌پذیری و تخلخل قابل تنظیم اشاره کرد [۵].

کنار هم قرارگرفتن واحدهای سازنده‌ی آلی و معدنی به‌صورت منظم در قالب یک ساختار بلوری، فرصتی برای ایجاد ترکیب‌های متنوع و نامحدود را با قابلیت انعطاف‌پذیری بالا در ساختار، شکل و اندازه حفره‌ها فراهم می‌کند [۶]. تنوع کاربردهای گسترده در انواع چارچوب‌های فلز-آلی، قابلیت بالایی از کاتالیزگری، ذخیره‌سازی هیدروژن و سایر گازها، جداسازی مولکولی، حسگری، دارورسانی و هدایت پروتون در اختیار پژوهشگران قرار داده است [۷]. ویژگی‌های عالی مانند لومینسانس، زیست‌تخریب‌پذیری، غیرسمی بودن و در دسترس بودن گروه‌های عاملی، انگیزه‌های اصلی برای بهره‌برداری از چارچوب‌های فلز-آلی در زمینه حسگرهای شیمیایی هستند. به‌طوری‌که مقالات علمی بسیاری درباره کاربرد حسگری این ترکیب ارائه شده است که روزبه‌روز بر تعدادشان افزوده می‌شود [۸ و ۹].

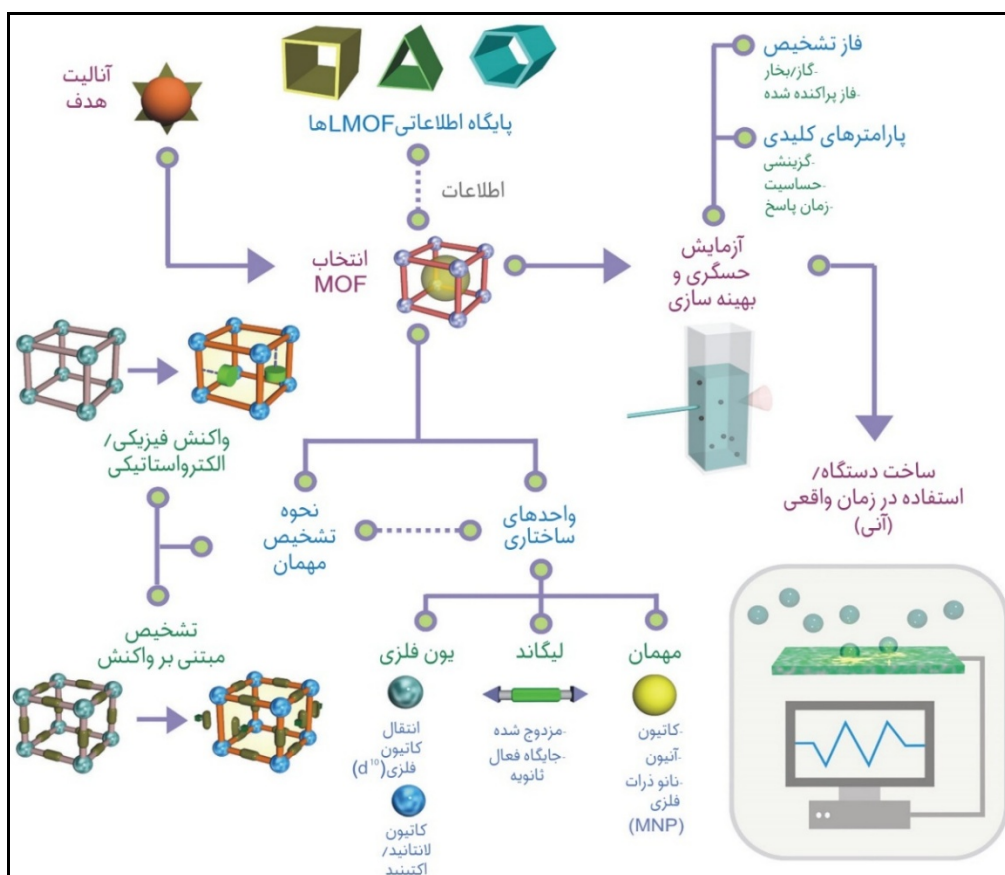
بلورینگی ذاتی چارچوب‌های فلز-آلی امکان تشخیص دقیق ساختار با پراش پرتو ایکس را فراهم می‌کند و اجازه می‌دهد تا اطلاعات دقیقی درباره جایگاه‌های اتمی و برهم‌کنش احتمالی مرتبط با یافتن یک آنالیت به‌دست آورد [۱۰]. تشخیص توسط تغییرها در شدت فوتولومینسانس یک حسگر انجام می‌گیرد تا حضور یک آنالیت یا شرایط ویژه (مانند دما) شناسایی شود. این نوع تشخیص با توجه به آسان بودن روش استفاده، سادگی فنی و سازگاری وسیع، یکی از محبوب‌ترین و مطلوب‌ترین روش‌های اندازه‌گیری گونه‌های متفاوت است.

در شکل ۱ یک طرح توصیفی از رویکردهای متفاوت برای ساخت حسگرهای فلئورسانس مبتنی بر چارچوب‌های

دهند [۱]. به‌طور کلی حسگرهای شیمیایی از دو بخش، گیرنده و فلوروفور تشکیل شده‌اند. گیرنده می‌تواند به‌طور انتخابی به مواد ویژه یا به یک گروه از مواد پاسخ دهد. در صورتی که فلوروفور یک واحد فعال در حسگر است که ویژگی نشر نوری آن به محض تشخیص آنالیت با گیرنده، دستخوش تغییر می‌شود. بدین ترتیب رویدادها را شناسایی و به علامت‌های فلئورسانس تبدیل می‌کند [۲].

برای پایدار و کارآمد بودن یک حسگر شیمیایی، لازم است که چندین نیاز برآورده شوند. اول، توانایی پاسخ دهی به یک آنالیت در یک منطقه ویژه. دوم، توانایی به دام انداختن مولکول‌های آنالیت در کمترین غلظت ممکن که به حساسیت بالا کمک می‌کند. سوم، حسگر باید نسبت به خاموشی فلئورسانس ناخواسته غیرحساس باشد که این پدیده می‌تواند با محیط‌های آزمایش القا شود. چهارم، برای انجام آزمون‌های فلئورسانس در محیط‌های متفاوت، لازم است پایداری شیمیایی و فیزیکی حسگر نیز مورد توجه قرار گیرد. باید گفت که طراحی حسگرهای شیمیایی با چنین ویژگی‌هایی بسیار دشوار است. در واقع تعادل مناسب بین پایداری و حساسیت سامانه حسگری، مستلزم روش‌های طراحی مهندسی و بهینه‌سازی علمی است. پژوهش‌های اخیر در این موضوع نشان داده است که با بهره‌گیری از ویژگی‌های ترکیب‌های متخلخل می‌توان به راهکاری در این زمینه دست یافت. چارچوب‌های فلز-آلی (MOF<sup>1</sup>) که به‌عنوان بسپارهای کوئوردیناسیونی متخلخل نیز شناخته می‌شوند، از جمله ترکیب‌های پرکاربرد در ساخت حسگرها هستند. در چند دهه اخیر، زمینه‌های مربوط به چارچوب‌های فلز-آلی پیشرفت و تحول‌های روز افزونی را در پی داشته است. این چارچوب‌ها بلورهای هیبریدی آلی-معدنی هستند که از پیوند یون‌های فلزی با چند نوع پیونددهنده آلی از راه پیوندهای کوئوردیناسیونی تشکیل می‌شوند [۳ و ۴]. از

فلز-آلی ارائه شده است که در این مقاله مروری به جزئیات آن‌ها اشاره می‌شود [۱۱].



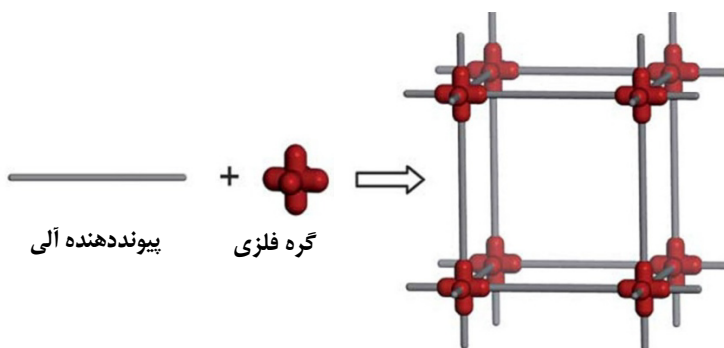
شکل ۱ طرح کلی از مراحل متفاوت درگیر در توسعه چارچوب‌های فلز-آلی برای کاربرد حسگری (بازنشر از مرجع [۱۱] با مجوز از Royal Society of Chemistry در سال ۲۰۲۰)

## معرفی چارچوب‌های فلز-آلی

چارچوب‌های فلز-آلی نوع جدیدی از مواد بلورین هستند که ویژگی بی‌همتایی چون تخلخل بسیار بالا (بیش از ۹۰ درصد حجم خالی) و مساحت سطح درونی بسیار زیاد (بیش از  $m^2/g$  ۶۰۰۰) از خود نشان می‌دهند. این ترکیب‌ها از دو بخش اصلی معروف به واحدهای ساختاری ثانویه<sup>۱</sup> ساخته شده‌اند: بخش اول مراکز فلزی یا خوشه‌های فلزی چند اتمی است که می‌تواند از

فلزهای روی، کادمیم، آهن، کبالت، آلومینیم، نیکل، زیرکونیم و غیره باشد. جزء دوم لیگندهای دو و یا چند دندانه آلی کربوکسیلاتی و یا ایمیدازولی و ... است که به مراکز فلزی کوئوردینه شده‌اند. در ساختار این چارچوب‌ها، یون‌های فلزی به‌عنوان گره و لیگندهای آلی به‌عنوان پیونددهنده معرفی می‌شوند (شکل ۲) [۱۲].

1. Secondary building unite



شکل ۲ پیوندهای گره‌های فلزی و پیوندهنده‌های آلی برای ساخت چارچوب‌های فلز-آلی (باز نشر از مرجع [۱۲] با مجوز از Elsevier در سال ۲۰۲۰)

واحدهای سازنده‌ی یکسانی به‌وجود آمده‌اند، حفره‌های به‌طور کامل منظم و یکنواخت از مزایای دیگر این ترکیب‌ها است. افزون‌برآن، این چارچوب‌ها قابلیت طراحی دارند؛ بدین معنی که به راحتی می‌توان با تغییر لیگاند یا فلز مرکزی و یا حتی مولکول‌های مهمان به ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و اندازه حفره‌های متفاوت دست یافت. قابلیت طراحی این ساختارها، آن‌ها را به ترکیب‌های هدفمند تبدیل کرده است. به دلیل دارا بودن این ویژگی‌ها به‌طور همزمان، تاکنون این ترکیب‌ها در گروه وسیعی از کاربردها مانند جذب، ذخیره‌سازی و جداسازی مواد شیمیایی، کاتالیزگری، کاربردهای حسگری، رسانایی و هدایت پروتون، دارورسانی و کاربردهای مغناطیسی و الکتروشیمیایی به کار گرفته شده‌اند [۱۴].

### روش‌های تهیه حسگر چارچوب‌های فلز-آلی

روش‌های الکتروشیمیایی، حلال گرمایی، ماکروویو، سونوشیمیایی و مکانوشیمیایی از روش‌های تهیه چارچوب‌های فلز-آلی هستند (شکل ۳). رایج‌ترین روش تهیه MOF ها، رویکرد پایین به بالا است که در آن یون‌های فلزی و لیگاند‌های آلی به‌طور مستقیم تحت شرایط ویژه با یکدیگر ترکیب می‌شوند. برای انتخاب روش تهیه مناسب با

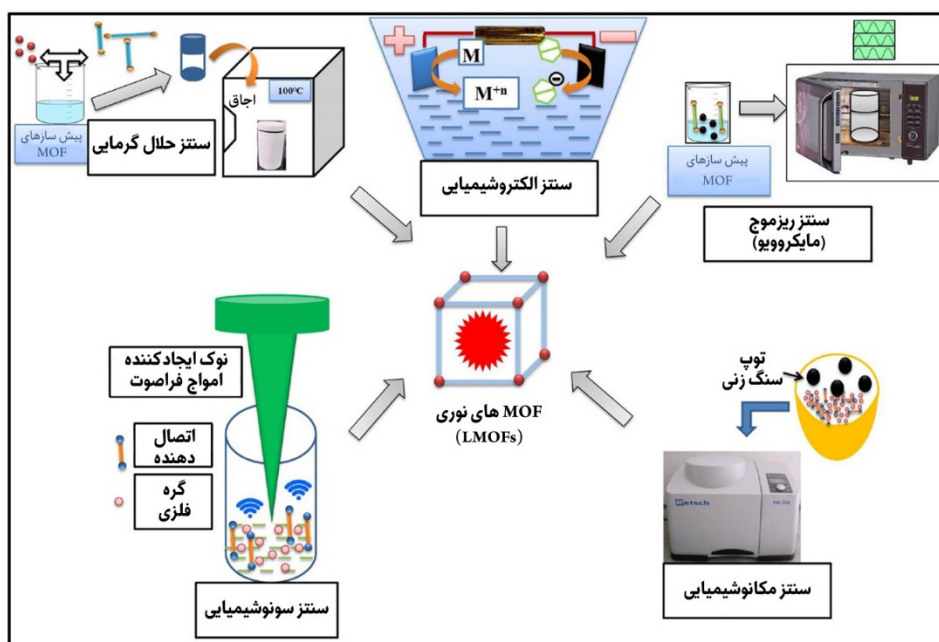
از زمان گزارش نخستین چارچوب فلز-آلی تا به حال، پژوهش بر این ترکیب‌ها پیشرفت قابل توجهی کرده است. طراحی مناسب ساختارها برای کاربردهای مفید نیازمند انتخاب دقیق لیگاند‌های آلی و یون‌های فلزی با جهت‌گیری ویژه است. برای ایجاد ساختارهای چارچوب فلز-آلی می‌توان از همه فلزهای جدول تناوبی بهره گرفت ولی فلزهای واسطه به دلیل در دسترس بودن و پایداری، مناسب‌تر هستند. بسته به عنصر فلزی و ظرفیت آن، ساختارهای هندسی بسیاری (مانند ساختارهای چهاروجهی، هرم مربعی، مسطح‌مربع) برای گره‌ها امکان‌پذیر است. در حالت کلی، گرچه ماهیت فلز انتخابی اهمیت دارد، اما تفاوت اصلی چارچوب‌های فلز-آلی در تغییرپذیری و تنوع نامحدود طرح لیگاند‌هاست. به‌طور معمول یک لیگاند باید دو و یا تعداد بیشتری محل کوئوردینه شدن متفاوت داشته باشد و این محل‌ها، گروه‌های عاملی پیریدیل، نیتریل، ایمیدازول و یا کربوکسیلات هستند [۱۳].

تخلخل یکی از ویژگی‌های ذاتی چارچوب‌های فلز-آلی است که در ذخیره گازها، کاتالیزگری و غربال کردن مولکول‌ها کاربرد دارد. فرایند جذب به برهم‌کنش بین مولکول‌های مهمان و سطح و در نهایت اندازه حفره‌ها و شکل آن‌ها وابسته است. از آنجا که این چارچوب‌ها از تکرار



حلال-گرمایی به‌طور معمول از یک کوره با دماهای بالا برای تبدیل انرژی الکتریکی به انرژی گرمایی استفاده می‌کنند تا فرایند هسته‌زایی و بلورسازی اتفاق بیافتد. از سوی دیگر، در فرایندهای غیرحلال-گرمایی از تابش یا تشعشع مکانیکی، الکتروشیمیایی، و یا فراصوتی به‌عنوان منبع انرژی برای پیش‌بردن تهیه چارچوب‌های فلز-آلی استفاده می‌شود [۱۶].

بازده بالا و اجتناب از مقدار زیاد ناخالصی، باید مواردی مانند انتخاب نوع فلز مرکزی، انتخاب پیونددهنده‌های آلی و شرایط تهیه موردتوجه قرار بگیرد [۱۵]. پیدایش رویکردهای جدید برای تولید چارچوب‌های فلز-آلی نتیجه سه انگیزه اصلی شامل بازده واکنش بالا، کاربرد صنعتی مطلوب و احتمال کشف ترکیب‌های جدید بوده است. تمام فرایندهای تولید، بسته به منبع انرژی مربوط، قابل تقسیم به دو گروه، حلال-گرمایی و غیرحلال-گرمایی هستند. در فرایندهای



شکل ۳ طرحواره رویکردهای متداول مورد استفاده برای تهیه حسگر چارچوب‌های فلز-آلی (بازنشر از مرجع [۱۶] با مجوز از Elsevier در سال ۲۰۲۰)

### یون فلزی

چندین راه برای ایجاد ویژگی لومینسانس در چارچوب‌های فلز-آلی وجود دارد. یکی از رایج‌ترین روش‌ها، قراردادن مراکز فلزی با ویژگی لومینسانس در ساختار است و بهترین انتخاب برای یون‌های فلزی از گروه لانتانیدها به‌ویژه  $Tb^{3+}$  و  $Eu^{3+}$  است که به‌ترتیب در گستره نور مرئی قرمز و

### راهبرد طراحی حسگر چارچوب‌های فلز-آلی

ویژگی حسگری چارچوب‌های فلز-آلی به ویژگی‌های ناشی از واحدهای ساختاری و تجمع آن‌ها مربوط می‌شود. امکان ترکیب و تنظیم مراکز انتقال نشانک در سامانه، چارچوب‌های فلز-آلی را برای شناسایی و تشخیص طیف وسیعی از آنالیت‌ها مجهز می‌کند [۱۷]

کاربردهایی مناسب تر هستند. پژوهش‌ها نشان داده‌اند که حضور مکان‌های بازی لوئیس<sup>۳</sup> که به‌طور معمول به‌صورت کووالانسی با لیگاندهای آلی پیوند دارند، با برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی ضعیف به تسریع در پیوند مولکول‌های مهمان کمک می‌کنند [۲۲]. همچنین، ویژگی‌های الکترونی لیگاند از راه تغییر در ترکیب‌بندی اتم‌های آن به‌عنوان مسیر هدایت نشانک برای شناسایی مولکول‌های مهمان قابل‌تغییر است. برای مثال، به‌دلیل میل ترکیبی شدید میان گروه‌های عاملی پیریدیلی و یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$ ، می‌توان از چارچوب‌های حاوی پیریدیل برای شناسایی  $\text{Cu}^{2+}$  استفاده کرد [۲۰].

#### مولکول مهمان

مولکول‌های مهمانی که به‌طور مستقیم در ساختار چارچوب فلز-آلی کوئوردینه نمی‌شوند نیز در تعیین ویژگی‌های نثری چارچوب نقش دارند. ماهیت، اندازه و قدرت برهم‌کنش مولکول مهمان، تعیین‌کننده مقدار نقش آن در تنظیم ویژگی‌های چارچوب فلز-آلی است. به‌کاربردن مولکول‌های مهمان خنثی در ساختار چارچوب‌های فلز-آلی چندان مطلوب نیست، زیرا می‌تواند اندازه‌های حفره‌های چارچوب را برهم بریزد و یا در حین مطالعه‌های تشخیصی، مولکول مهمان بیرون کشیده شود. یکی از راه‌های ممکن برای چیرگی بر این مسأله، گنجاندن نانوذره‌های فلزی یا تثبیت‌شده درون منفذهای چارچوب است که در چندین کاربرد مانند جذب، مغناطیس و کاتالیستی به‌عنوان یک روش مطلوب گزارش شده است. نانوذره‌های فلزی به‌طور ذاتی ویژگی‌های جذاب فوتوفیزیکی دارند. از این‌رو، وقتی درون حفره‌های چارچوب فلز-آلی قرار می‌گیرند، می‌توانند هم به‌عنوان گروه عاملی ثانویه و هم به‌عنوان مراکز انتقال سیگنال عمل کنند [۲۱].

سبز، ویژگی لومینسانس قوی از خود نشان می‌دهند. با این‌وجود، به‌علت انتقال‌های الکترونی ممنوع یون‌های لانتانیدی بر پایه قانون لاپورت، شدت جذب ضعیف خواهد بود. برای چیرگی بر این ممنوعیت، یک ترکیب آلی، با شدت جذب بالا در چارچوب قرار داده می‌شود [۱۸ و ۱۹]. همچنین، یون‌های فلزی پارامغناطیس (دارای الکترون‌های جفت‌نشده) مانند  $\text{Mn}^{2+}$ ،  $\text{Co}^{2+}$ ،  $\text{Ni}^{2+}$  و  $\text{Cu}^{2+}$  می‌توانند در حسگری فلوئورسانس کارآمد باشند. زیرا سرعت انتقال غیرتابشی الکترون از حالت یکتایی برانگیخته به حالت سه تایی برانگیخته لیگاند آروماتیک تا حد زیادی با الکترون‌های جفت‌نشده یون فلزی افزایش می‌یابد [۲۰]. گزارش‌های ویژه‌ای موجود هستند که برپایه آن‌ها برای تنوع بخشیدن به ویژگی لومینسانسی چارچوب‌ها، از تغییر در حالت‌های اکسایش یون‌های فلزی بهره گرفته شده است. برای مثال، کاهش  $\text{Cu(II)}$  به  $\text{Cu(I)}$ ، فلوئورسانس این چارچوب را از حالت خاموشی اولیه به حالت افزایشی تبدیل می‌کند [۲۱].

#### لیگاندها

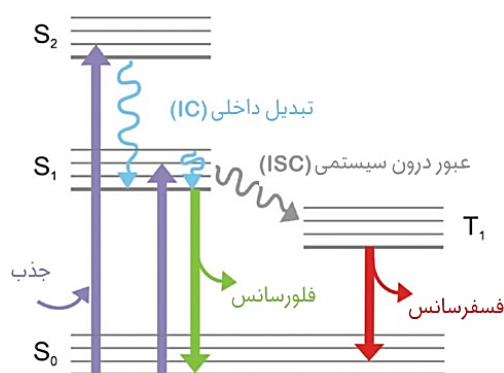
لیگاندها به‌طور معمول از مولکول‌های آلی با اجزای آروماتیک و یا سامانه‌های  $\pi$  گسترش‌یافته تشکیل شده‌اند که نقش ستون‌های مستحکم چارچوب و همچنین، اصلی‌ترین عامل ایجاد ویژگی فلوئورسانس را در ترکیب ایفا می‌کنند. لیگاندهای دارای گروه‌های دهنده کربوکسیلات، آمین، فسفات و سولفونات، بهترین گزینه‌ها برای تشکیل حسگر چارچوب‌های فلز-آلی هستند. چنین پیونددهنده‌هایی شکاف میان بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال‌شده ( $\text{HOMO}^1$ ) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال‌نشده ( $\text{LUMO}^2$ ) را کوتاه کرده و ویژگی نثر فلوئورسانس را افزایش می‌دهند. افزون‌براین، به‌کارگیری حسگرهایی که در ناحیه مرئی نثر دارند، مورد توجه هستند و از این رو لیگاندهای آلی که می‌توانند نثر قرمز یا سبز داشته باشند، برای چنین

1. Highest occupied molecular orbital

2. Lowest unoccupied molecular orbital

3. Lewis basic sites

فلوئورسانس و فسفرسانس از انواع فوتولومینسانس هستند. در فراند فلوئورسانس، الکترون ظرفیت در مولکولها به نخستین تراز الکترونی برانگیخته منتقل می‌شود و با از دست‌دادن فوتون به حالت پایه باز می‌گردد. همچنین، الکترون بندرت ممکن است به تراز انرژی سه‌تایی که حالت شبه پایدار است، انتقال پیدا کند که در این صورت برای برگشت به حالت پایه تابش می‌کند که این فرایند را فسفرسانس می‌نامند. به‌طور معمول مدت انجام فسفرسانس یک میلی‌ثانیه تا ثانیه است. بیشتر بودن طول عمر فسفرسانس به دلیل غیرمجاز بودن آن به لحاظ اسپینی است (تغییر چندگانگی اسپین در حین انتقالها از دیدگاه کوانتومی غیرمجاز است). فلوئورسانس از فسفرسانس متداول‌تر است. در این روش شدت انرژی نشر شده متناسب با غلظت نمونه است و رنگ و شدت آن نیز به ساختار شیمیایی ترکیب بستگی دارد. فرایندهایی که در جذب و نشر نور درگیر می‌شوند، در نمودار جابلونسکی خلاصه شدند (شکل ۴).



شکل ۴ طرحواره‌ای از حالت‌های الکترونی (بازنشر از مرجع [۱۱] با مجوز از Royal Society of Chemistry در سال ۲۰۲۰)

با توجه به تنوع ساختاری MOFها، فرایند فوتولومینسانس می‌تواند از طریق روش‌های متفاوت به‌وجود آید. از جمله این

عامل‌های کلیدی موردنیاز برای تولید هر گونه حسگر شیمیایی شامل حساسیت، گزینش‌پذیری، زمان واکنش، پایداری مواد، و قابلیت تکرار به‌کارگیری حسگر است. یکی از مطمئن‌ترین رویکردها برای دست‌یابی به‌گزینش‌پذیری بالا، اثر غربال مولکولی است که دسترسی مولکول‌های بزرگتر به درون حفره‌ها را مسدود می‌سازد. بنابراین، به‌نظر می‌رسد نخستین گام برای طراحی حسگرهای چارچوب‌های فلز-آلی کنترل اندازه منفذها باشد. بسیاری از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی در محیط متخلخل، مانند آب دوستی، قطبش‌پذیری و اسیدیته می‌تواند با واپایش شرایط تنظیم شوند. حضور مکان‌های اسیدی/بازی/لوئیس و یا سطوح پر/کم الکترون‌های  $\pi$  در پیوندهای آلی موجب ایجاد ویژگی‌های مطلوب برای غربالگری گونه‌های هدف می‌شود. گزارش‌های اخیر اثربخشی آن‌ها را برای کاربردهای حسگری نیز نشان داده‌اند [۲۴].

## فرایندهای لومینسانس در حسگر چارچوب‌های فلز-آلی

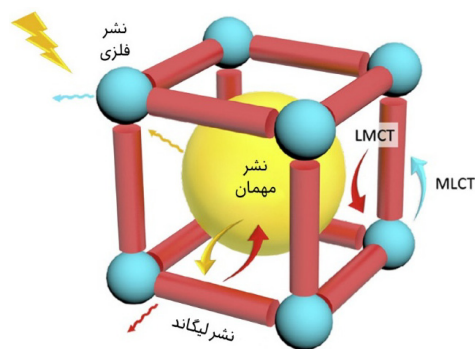
از میان راه‌های انتقال سیگنال برای انجام فعالیت حسگری با چارچوب‌های فلز-آلی، لومینسانس موردتوجه‌ترین و مطلوب‌ترین مسیر بوده است. لومینسانس فرایند نشر نور از حالت‌های برانگیخته الکترونی است که پس از جذب انرژی رخ می‌دهد. نور معمول‌ترین منبع انرژی در فرایند جذب است، ولی در چند مورد، برانگیختگی با سایر منابع نیز گزارش شده است. بسته به اینکه برانگیختگی با چه منبع انرژی صورت گرفته باشد، لومینسانس انواع متفاوتی دارد. در فوتولومینسانس که یکی از پرکاربردترین انواع لومینسانس است، برانگیختگی با فوتون نور انجام می‌شود [۲۵].

### سازوکارهای حسگری در چارچوب های فلز-آلی

بسیاری از برهم کنش های آنالیت-چارچوب می توانند منجر به تغییر در ویژگی های نوری (اپتوالکترونیک) چارچوب فلز-آلی به عنوان ماده حسگر شوند که این فرایند به صورت تغییر در طیف نشری آشکار می شوند. از مشخصه های عمده این برهم کنش ها می توان به دوربرد، کوتاه برد، و مبتنی بر کمپلس / برخورد بودن آن ها اشاره کرد. برهم کنش های دوربرد شامل دو مورد است: نخست، انتقال انرژی تابشی است که در آن گونه های آنالیت، نشر ماده حسگر را جذب می کنند. در حالت دوم که به آن جذب رقابتی می گویند، گونه های آنالیت با ماده حسگر بر سر انرژی برانگیختگی رقابت می کنند. هر دو این موارد منجر به خاموشی قابل رویت نشر می شوند. انتقال انرژی رزونانسی فورستر ( $FRET^8$ ) یک سازوکار انتقال انرژی غیرتابشی با بُرد کوتاه (۱ تا ۱۰ نانومتر) است که در آن، جفت شدگی دوقطبی-دوقطبی میان دهنده برانگیخته و کروموفور<sup>۶</sup> پذیرنده حالت پایه این امکان را فراهم می کند تا یک حالت برانگیخته بدون تبادل الکترون از دهنده به کروموفور پذیرنده منتقل شود (شکل ۶- الف) [۲۹]. این فرایند رزونانس به این وابسته است که انتقالات انرژی یکسان در هر دو گونه ممکن باشد، که این امر نیازمند همپوشانی طیفی میان طیف نشر گونه دهنده و طیف جذب گونه پذیرنده است. بسته به جزئیات سامانه، فرایندهای FRET ممکن است منجر به خاموشی نشر چارچوب فلز-آلی، افزایش نشر آن، و یا القای فلورسانس در گونه های آنالیت شود.

انواع برهم کنش های متفاوت به همپوشانی / برخورد بین اوربیتال های چارچوب فلز-آلی و گونه های آنالیت وابسته هستند. تبادل الکترون دکستر ( $DEE^7$ ) به همپوشانی اوربیتالی بین دهنده و پذیرنده کروموفور وابسته است که با

روش ها می توان انتقال بار لیگاند-به-فلز ( $LMCT^1$ ) انتقال بار فلز-به-لیگاند ( $MLCT^3$ )، انتقال بار فلز-به-فلز ( $MMCT^3$ )، انتقال بار لیگاند-به-لیگاند ( $LLCT^4$ ) و همچنین، نشر به دست آمده از یون های فلزی، لیگاندها و مولکول های آلی نام برد (شکل ۵). انتقال بار لیگاند به فلز و انتقال بار فلز به لیگاند در میان چارچوب های فلز-آلی مبتنی بر یون های فلزی  $d^{10}$  مانند  $Zn(II)$  و  $Cd(II)$  رایج است [۲۶]. همچنین، الکترون های  $d$  یون های  $Cu(I)$  و  $Ag(I)$  که در اوربیتال های ظرفیت قرار می گیرند، فرایند انتقال بار فلز به لیگاند را ممکن می سازند [۲۷]. لازم به ذکر است که این سازوکارها به طور متقابل بی همتا نیستند. ممکن است بیش از یک مسیر نشر، به صورت رقابتی با یکدیگر همسو باشند. از آنجاکه سطح انرژی LUMO برای بیشتر آنالیت ها پایین تر از سطح انرژی LUMO در چارچوب ها است، انتقال الکترون از چارچوب به مولکول های مهمان صورت می گیرد. افزون بر این، انتقال انرژی میان میزبان و مهمان نیز برای حسگری لازم است که به مقدار هم پوشانی میان جذب آنالیت ها و نشر حسگرها بسیار وابسته است. به طور معمول انتقال انرژی به صورت سینرژیستی (تشدید اثر یا نیرو در یکدیگر) با انتقال الکترون انجام شده و منجر به تغییر فلورسانس می شود [۲۸].

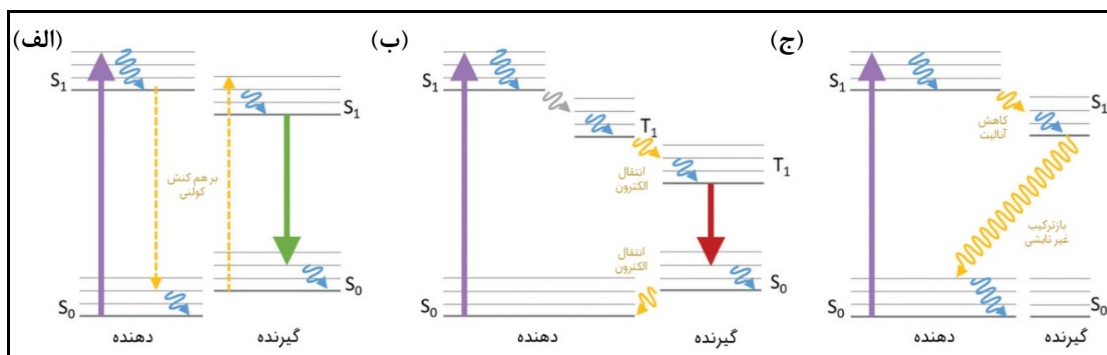


شکل ۵ طرحواره حالت های احتمالی متفاوت

- |                                     |                                      |                                   |
|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 1. Ligand to metal charge transfer  | 2. Metal to ligand charge transfer   | 3. Metal to metal charge transfer |
| 4. Ligand to ligand charge transfer | 5. Forster resonance energy transfer | 6. Chromophore                    |
| 7. Dexter electron exchange         |                                      |                                   |

همچنین، انتقال الکترون القا شده با نور (PET) یک فرایند مشابه است که در آن الکترون‌های برانگیخته از دهنده تحریک شده با نور وارد LUMO یک پذیرنده می‌شوند (شکل ۶-ج) [۳۱].

تزریق الکترون برانگیخته و حفره مربوط از دهنده به پذیرنده، در یک فرایند واحد یا دو مرحله‌ای صورت می‌گیرد (شکل ۶-ب) [۳۰]. این مورد که بسیار شبیه مورد FRET است، می‌تواند منجر به خاموشی یا افزایش فلورسانس در چارچوب، و یا منجر به القای فلورسانس در گونه‌های آنالیت شود.



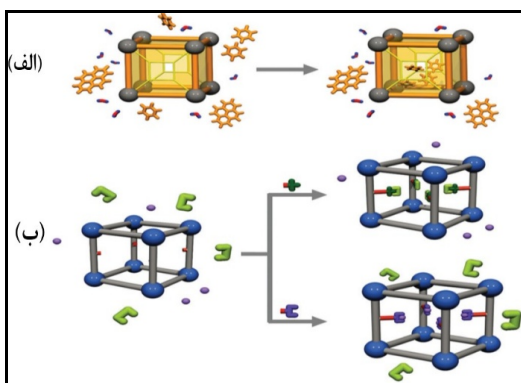
شکل ۶ (الف) سازوکار انتقال انرژی رزونانسی فورستر، (ب) سازوکار تبادل الکترون دکستر و (ج) سازوکار انتقال الکترون القا شده با نور (بازنشر از مرجع [۱۱] با مجوز از Royal Society of Chemistry در سال ۲۰۲۰)

انرژی برای تغییر شدت لومینسانس یا جابه‌جایی طول موج مؤثر هستند. برای نمونه، مولکول‌های انفجاری نیتروآروماتیک دارای کمبود الکترون که به‌عنوان خاموش‌کننده‌های قوی شناخته می‌شوند، به‌طور معمول پاسخ‌های خاموشی<sup>۲</sup> می‌دهند. از سوی دیگر، مولکول‌های پرالکترونی مانند بنزن نشان داده‌اند که شدت فلورسانس میزبان را تقویت می‌کنند. لازم به ذکر است که تقویت شدت فلورسانس نشان‌دهنده پیوند گزینشی با مواد لومینسانس در ساختار چارچوب بوده و یک روش با حساسیت بالا برای شناسایی تلقی می‌شود. البته بایستی به این نکته توجه داشت که تغییرهای به‌وجود آمده در شدت فلورسانس چارچوب همیشه روش دقیقی برای شناسایی یک آنالیت نیست، زیرا ممکن است تغییرها در محیط موضعی گونه‌های درحال فلورسانس موجب پاسخ نادرست و یا مشاهده‌های اشتباه شود. بنابراین، آشکارشدن یا ناپدیدشدن یک پیک همراه با ایجاد یک

در فرایندهایی مانند حساس‌سازی (که به آن اثر آنتن<sup>۱</sup> نیز گفته می‌شود)، آنالیت به‌عنوان یک جاذب فوتون عمل می‌کند و سپس انرژی برانگیختگی جذب شده را به چارچوب منتقل می‌کند، که منجر به افزایش شدت نشر می‌شود. این موضوع به‌ویژه در مورد حسگرهای مبتنی بر لاتنانید از اهمیت ویژه برخوردار است. در این گروه از چارچوب‌ها، فرایند از راه انتقال اوربیتال f-f که دارای قدرتی ضعیف در شدت فلورسانس است، صورت می‌گیرد و به همین دلیل برانگیختن آن‌ها به‌صورت مستقیم دشوار است. افزون‌براین، در مواقعی که حسگر از دو بخش مولکولی آنتن و گونه نشرکننده ساخته شده باشد، امکان دارد اثر آنتن به علت حضور یک مولکول آنالیت مختل شود، که در نتیجه خاموشی نشر حسگر رخ خواهد داد [۱۱]. بسته به میزان و نوع برهم‌کنش، هریک از سازوکارهای انتقال الکترون یا انتقال

1. The antenna effect

2. Turn-off responses



شکل ۷ (الف) طرحواره‌ای که نشان می‌دهد که اندازه حفره و محیط شیمیایی (رنگ: زرد/سبز = آب‌گریز، رنگ آبی/قرمز = آب‌دوست) چگونه می‌تواند بر حساسیت آنالیت تأثیر بگذارد و (ب) طرحواره‌ای که نشان می‌دهد که چگونه می‌توان اصلاحات پسااستتزی را در تولید حسگر چارچوب‌های فلز-آلی با در نظر گرفتن برهم‌کنش‌های معین چارچوب-آنالیت به‌کاربرد. (بازنشر از مرجع [۱۱]، با مجوز از Royal Society of Chemistry در سال ۲۰۲۰)

البته این مورد را نباید فراموش کرد که اگرچه چارچوب‌های فلز-آلی در بیشتر این عامل‌ها امتیاز بالاتری از سایر حسگرها می‌گیرند ولی عدم پایداری برخی از این ساختارها در آب موجب محدودیت شدید کاربرد آن‌ها شده است. حضور رطوبت در ساختار می‌تواند به‌طور چشمگیری مانع حساسیت و سرعت واکنش شود و حتی در برخی موارد به دلیل پیوند قوی با چارچوب، بهینگی مصرف انرژی در سامانه‌های تشخیصی را به خطر می‌اندازد. این عامل را می‌توان با طراحی پیونددهنده‌های آلی با گروه‌های آب‌گریز و یا به‌کارگیری فلزها با ظرفیت بالا بهبود بخشید که منجر به افزایش ظرفیت سنجش چارچوب‌ها در محیط آبی می‌شود [۳۴].

### کاربردهای حسگرهای چارچوب فلز-آلی

کارآیی هر ماده‌ای به ویژگی ساختاری آن بستگی دارد، که به‌طور مستقیم بر چگونگی رفتار مولکول‌های مهمان

قله نشری جدید می‌تواند یک مسیر مطمئن‌تر و با کارآمدی بیشتر باشد.

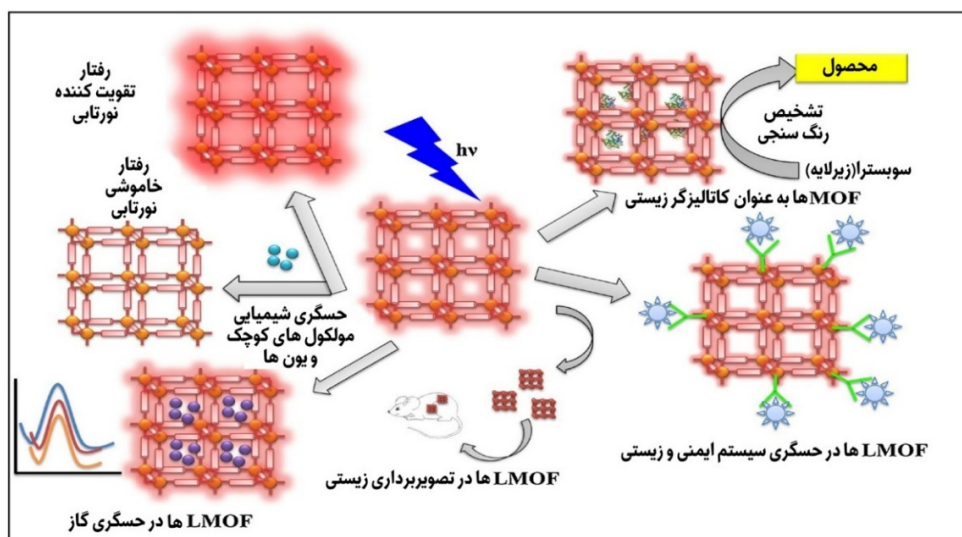
در مواردی که گونه نشردهنده در فرایند برهم‌کنش با مهمان مشارکت دارد، نیز ممکن است تغییرها در شدت لومینسانس رخ دهد. این مشاهده‌ها در چارچوب‌های حاوی فلزهای لاتنانیدی دیده می‌شود. لیگاندهای آلی انرژی را به HOMO کاتیون‌های لاتنانید منتقل می‌کنند. هنگامی که لیگاندهای آلی با هر یک از مولکول‌های مهمان ورودی برهم‌کنش ایجاد کنند، ماهیت این برهم‌کنش به‌طور مستقیم با تغییر در شدت نشر یون‌های لاتنانیدی به‌صورت تقویت و یا کاهش شدت فلئوئورسانس نشان داده می‌شود [۳۲].

### برتری چارچوب‌های فلز-آلی به‌عنوان حسگر

چارچوب‌های فلز-آلی ساختاری متخلخل دارند و این ویژگی می‌تواند چندین مزیت نسبت به سایر حسگرهای شیمیایی قدیمی به همراه داشته باشد. چارچوب‌های متخلخل را می‌توان به گونه‌ای تنظیم کرد که مولکول‌های مهمان در درون حفره‌های چارچوب قرار گیرند تا انواع متفاوت سازوکارهای حسگری قابل اجرا شوند [۱۷]. جذب مولکول مهمان در داخل حفره‌ها نه تنها موجب افزایش تعاملات مهمان-میزبان می‌شود، بلکه می‌تواند منجر به تشخیص حساس و انتخابی مولکول مهمان شود. واکنش‌های حسگری با تنظیم اندازه منفذها و محیط شیمیایی حفره‌های چارچوب‌ها (مانند آب‌دوستی/آب‌گریزی، قطبش‌پذیری و غیره) قابل واپایش هستند. افزون‌براین، ویژگی فلئوئورسانس این نوع حسگر را می‌توان با اصلاحات پسااستتزی مانند بارگیری یک گونه قابل نشر یا افزودن گروه‌های عاملی برای پیوند با آنالیت موردنظر ارتقا بخشید (شکل ۷) [۳۳].

برای تشخیص گازها، بخارها و سموم دفع آفات به کارگرفته شوند که سیگنال مشاهده شده از این چارچوبها تا حد زیادی به ظرفیت جذب آن‌ها بستگی دارد. حسگرهای چارچوب فلز-آلی به عنوان ابزاری توانمند برای شناسایی مولکولهای زیستی مانند آنزیمها، اسیدهای نوکلئیک، اندازه گیری غلظت گلوکز خون نیز استفاده می‌شوند. امروزه این گروه از ترکیبهای متخلخل در پژوهش‌ها و کاربردهای متنوعی مانند علوم پزشکی، صنایع شیمیایی، صنایع غذایی، تولید فراورده‌های دارویی، بهداشتی و غیره به کارگرفته می‌شوند (شکل ۸) [۱۶].

ورودی تأثیر می‌گذارد. همان‌طور که اشاره شد، تخلخل دائمی چارچوبهای فلز-آلی بیشتر به عنوان بستر قدرتمندی برای جذب برگشت پذیر و آزاد شدن مولکولهای مهمان عمل می‌کند. بنابراین، حسگرهای برپایه چارچوبهای فلز-آلی می‌توانند قابل بازیافت و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشند. این نوع حسگرها در بسیاری از برنامه‌های کاربردی از جمله تشخیص یونهای فلزی، مواد منفجره، ترکیبهای آلی فرار و همچنین، تشخیص متغیرهای فیزیکی مانند pH و دما توسط پژوهشگران متفاوت بررسی شده‌اند. افزون بر این، بسیاری از چارچوبهای فلز-آلی می‌توانند به طور مستقیم



شکل ۸ طرحواره نمایش کاربردهای چارچوبهای فلز-آلی در حسگری مولکولهای گازی، مولکولهای کوچک، یونها،

زیست کاتالیستها، تصویربرداری زیستی و حسگری ایمنی/زیستی

(بازنشر از مرجع [۱۶] با مجوز از Elsevier در سال ۲۰۲۰)

صورت گرفته است. یکی از مهم‌ترین نکته‌ها در کاربرد حسگرهای چارچوب فلز-آلی، آزمون حساسیت پذیری این چارچوبها در مواجهه با آلاینده موردنظر است. حسگرهایی که زمان پاسخ گویی کم و گزینش پذیری بالایی داشته باشند، در تشخیص یونهای فلزی با مقادیر بسیار کم کاربرد زیادی

#### یونهای فلزی

در دهه‌های اخیر، مطالعه بسیاری بر حسگرهای برپایه چارچوبهای فلز-آلی برای سنجش کاتیونهای فلزی متفاوت مانند آهن [۳۵]، مس [۳۶]، کروم [۳۷]، نقره [۳۸] و جیوه [۳۹] برپایه تعامل بین مولکول مهمان و چارچوب

$\text{NH}_2$  برپایه برهم کنش یون های آهن(III) با گروه های عاملی آمینی و آزینی موجود بر لیگندهای آلی در سطح حفره های چارچوب صورت می گیرد که نتیجه آن ایجاد تغییر رنگ از زرد به قهوه ای و کاهش شدت فلوئورسانس است [۴۳].

#### مولکول های آلی فرار

مولکول های آلی فرار بیشتر به عنوان حلال در بسیاری از واکنش های شیمیایی به کار گرفته می شوند و سمی بودن بخارهای این مولکول ها منجر به ایجاد مشکل های زیست محیطی شدید می شود. همچنین، این ترکیب ها می توانند در تغییرهای آب و هوایی و تخریب لایه ازن نقش داشته باشند. مولکول های آلی فرار قابل تقسیم به دو گروه، هیدروکربن های آلیفاتیک و هیدروکربن های آروماتیک هستند. هیدروکربن های آلیفاتیک مانند الکل ها، آلدهیدها و کتون ها خیلی سریع تبخیر می شوند. از این رو، به کارگیری یک حسگر کارآمد با حساسیت بالا برای شناسایی دقیق و سریع این مولکول ها لازم است. در صورتی که سنجش ترکیبات آروماتیک مانند بنزن با این نوع حسگرها فرایندی پیچیده است؛ زیرا ممانعت فضایی ساختاری آن ها منجر به مهار فرایند لومینسانس می شود. البته به کارگیری گروه های عاملی مانند گروه های آمینی در ساختار حسگر چارچوب های فلز-آلی به تسریع شناسایی این نوع آنالیت ها می انجامد [۴۴]. سازوکارهای تشخیص مولکول های آلی فرار با حسگر چارچوب فلز-آلی را می توان از راه تشکیل پیوند غیرکووالانسی، تعامل پیوند هیدروژنی، فرایندهای مبتنی بر نشر، مفاهیم اسید و باز لوئیس و تعامل بین میزبان و مهمان توضیح داد [۴۵]. در ادامه مثال هایی از مولکول های آلی فرار به همراه حسگر ساخته شده برای تشخیص این مولکول ها آورده شده است.

برای مثال، فرمالدئید (HCHO) یک گاز بی رنگ و سمی است و به عنوان نگهدارنده در صنعت رنگ و رزین کاربرد

خواهد داشت [۴۰]. برای نمونه، شدت فلوئورسانس چارچوب فلز-آلی  $[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})]$  با یون های روی (II) در مقایسه با یون های فلزی دیگر مانند  $\text{Pb}^{2+}$ ،  $\text{Cd}^{2+}$ ،  $\text{Al}^{3+}$ ،  $\text{Ni}^{2+}$ ،  $\text{As}^{3+}$ ،  $\text{Cu}^{2+}$ ،  $\text{Mn}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$  در کم تر از ۱ دقیقه افزایش یافت. این پاسخ سریع می تواند به این واقعیت مربوط باشد که یون های  $\text{Zn}^{2+}$  به سرعت در کانال های این چارچوب پخش می شوند و با لیگندهای آلی در سطح منفذها بر هم کنش می کنند [۴۱].

از ویژگی های جالب حسگرهای چارچوب های فلز-آلی می توان به قابلیت تشخیص چند نوع آنالیت با سازوکارهای متفاوت اشاره کرد. امروزه این نوع حسگرها به دلیل کاهش زمان تحلیل، با صرفه بودن و ایجاد برنامه های کاربردی مؤثر توجه بیشتری را به خود جلب کردند. در سال ۲۰۱۹، چارچوب فلز-آلی PCN-224 از نمک  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  لیگاند آلی مزو تترا (۴-کربوکسی فنیل) پورفیرین تهیه شد. پورفیرین ها به عنوان گروهی از ترکیب های آلی ماکروسیکل به دلیل ویژگی های الکترونیکی بی همتا، یک لیگاند عالی برای تهیه چارچوب های فلز-آلی به حساب می آید. این ترکیب ها حاوی حلقه های پیرول هستند که از راه پل های متین ( $\text{CH}_2=$ ) به هم می پیوندند. آزمایش های فلوئورسانس این حسگر نشان داد که چارچوب PCN-224 می تواند به طور هم زمان کاتیون کادمیم و آنیون برم را از راه افزایش فلوئورسانس و حلال تتراهیدروفوران را از راه کاهش شدت فلوئورسانس تشخیص دهد [۴۲].

تعدادی از حسگرهای چارچوب فلز-آلی نه تنها تغییرهای شدت فلوئورسانس قابل مشاهده ای در حضور برخی یون های فلزی ویژه بروز می دهند، بلکه سبب ایجاد تغییر رنگ شدید در جریان تعامل مولکول مهمان با چارچوب می شوند که این موضوع خود موجب تسهیل شناسایی با چشم غیرمسلح می شود. برای مثال، فرایند شناسایی یون فلزی آهن (III) با حسگر چارچوب فلز-آلی TMU-17-



قطر حفره‌های بزرگ، بایستی انرژی بسیار زیادی را برای تعامل با مولکول‌های مواد منفجره صرف کنند. در صورتی که چارچوب‌های فلز-آلی دارای حفره‌های نانو به آسانی قادر به تعامل با مولکول‌های مواد منفجره هستند که این امر در نهایت منجر به تسهیل فرایند تشخیص می‌شود. مواد منفجره‌ای مانند ترکیب‌های نیترو آروماتیک به دلیل کمبود الکترون، اغلب خاموش کننده‌های فلوئورسانس هستند. سازوکارهای اصلی سنجش مبتنی بر چارچوب‌های فلز-آلی برای این ترکیب‌ها شامل انتقال انرژی الکترونی از گونه‌های غنی از الکترون به گونه‌های دارای کمبود الکترون، تعاملات  $\pi$  به  $\pi$  بین لیگاندها و مولکول مهمان مواد منفجره، محصور شدن مولکول‌های مهمان در منفذهای چارچوب و نشر این مولکول‌ها از مکان‌های اشباع نشده در ساختار چارچوب است [۵۰].

از آنجایی که اصلاح لیگاند با افزودن گروه‌های عاملی نقش اساسی در افزایش ظرفیت جذب مولکول میزبان دارد، در سال ۲۰۱۹ با به‌کارگیری نمک فلزی  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  و لیگاند اکسیژن‌دهنده OBA دو چارچوب TMU-6 و TMU-59 (حاوی گروه متیل در مجاور گروه‌های آمینی) سنتز شد. بررسی حسگری این دو چارچوب نسبت به تعدادی از مواد منفجره مانند تری‌نیتروفلن  $(TNP)^1$ ، تری‌نیتروتولون  $(TNT)^2$ ، ۲،۴-دی‌نیتروتولون  $(1,3-DNB)^3$  و ۳،۱-دی‌نیتروبنزن  $(2,4-DNT)^4$  نشان داد که اثرات خاموشی فلوئورسانس ترکیب TNP برای هر دو چارچوب از سایر ترکیب‌ها بالاتر است. با بررسی‌های دقیق‌تر یافت شد که چارچوب TMU-59 یک کارایی استثنایی برای شناسایی ترکیب‌ها نیتروآروماتیک در مقایسه با TMU-6 دارد. قراردادن گروه‌های متیل در پیونددهنده ستونی موجب افزایش پایداری و تراکم الکترونی این چارچوب فلز-آلی و

دارد؛ ولی به دلیل مقاومت گرمایی پایین با گذشت زمان تبخیر می‌شود. استفاده گسترده از این گاز، آن را به یکی از مضرترین آلاینده‌های داخل بدن تبدیل کرده است. چارچوب ZIF-67 برای سنجش انتخابی فرمالدئید به‌کار گرفته شده است [۴۶]. همچنین، هیدروکربن‌های کلردار به‌عنوان یک حلال مهم آلی، در بسیاری از صنایع به‌طور گسترده‌ای به‌کار گرفته می‌شوند؛ ولی بیشتر آن‌ها مواد سرطان‌زا و جهش‌زا هستند. پس از جذب هیدروکربن‌های کلردار در پوست، آن‌ها به سامانه عصبی یا اندام‌های داخلی حمله می‌کنند و موجب مسمومیت می‌شوند. چارچوب فلز-آلی مبتنی بر کادمیم  $Cd_3(L)(bbib)_6DMF$  برای سنجش بخار  $CCl_4$  از راه سازوکار خاموشی کاربرد دارد [۴۷]. برای مثالی دیگر می‌توان از N و -N-دی‌متیل‌فرمامید نام برد که نه تنها برای ماده خام شیمیایی بلکه به‌عنوان یک حلال در صنعت بسیار به‌کار گرفته می‌شوند. در حال حاضر، متداول‌ترین روش برای تشخیص بخارهای DMF سنجش، فلوئورسانس است. چارچوب‌هایی برای سنجش این ترکیب به‌کار گرفته شده‌اند که از بین آن‌ها می‌توان به  $[Eu_2L_3(H_2O)_4]_3DMF$  و  $Cu_3Eu_2(PBA)_6(NO_3)_6H_2O$  اشاره کرد [۴۸ و ۴۹].

#### مواد منفجره

ادامه فعالیت‌های تروریستی در سرتاسر جهان خواستار توجه بیشتر به سمت توسعه روش‌های حساس و کارآمد برای کشف مواد منفجره است. از مهم‌ترین ویژگی‌های حسگرهای برپایه چارچوب فلز-آلی که منجر به تشخیص سریع مواد منفجره شده است، می‌توان به اندازه‌ی منفذهای چارچوب اشاره کرد. تغییر نشر لومینسانس ناشی از ورود مواد منفجره به درون حفرات چارچوب فلز-آلی به‌طور عمده به دو عامل ویژگی‌های شیمیایی ماده منفجره و ماهیت منفذهای موجود در چارچوب میزبان بستگی دارد. به‌عنوان مثال، چارچوب‌های فلز-آلی که دارای حفره‌های میکرومتخلخل هستند، به دلیل

1. Trinitrophenol (TNP)

2. Trinitrotoluene (TNT)

3. 2,4-Dinitrotoluene (DNT)

4. 1,3- Dinitrobenzene (DNB)

### pH

تعدادی از حسگرهای مبتنی بر چارچوب های فلز-آلی که برای سلول ها غیرمخرب هستند، می توانند به سرعت تغییرهای جزئی pH در محیط های زیستی را واپایش کنند. تاکنون چارچوب های فلز-آلی حاوی لیگاندهای پورفیرینی و یا لیگاندهای دارای گروه های عاملی آمینی به دلیل پایداری ساختاری بالا برای تشخیص pH استفاده شده اند. در این حسگرها تغییرهای شدت فلوروسانس متناسب با تغییرهای pH است [۱۱]. برای مثال، چارچوب های فلز-آلی  $[Zr_3(m_3- FITC@Zr_6O_4(OH)_4(amino- OH)_4(OH)_4(tcpp)]$  و  $tpdc$  توانایی پاسخگویی به pH در گستره اسیدی دارند [۵۴ تا ۵۶]. همچنین، به تازگی یک چارچوب فلز-آلی از یون های لانتانیدی  $Tb^{3+}$ ، حلال DMF و  $1,10$ - فنانترویلین به عنوان یک ماده حساس به  $H^+$  ساخته شد. DMF از دو بخش دهنده و گیرنده الکترونی تشکیل شده که به طور ویژه مستعد تولید انتقال بار درون مولکولی است و از طرف دیگر  $1,10$ - فنانترویلین از راه کوئوردینه شدن با مولکول های آب می تواند خاموشی فلوروسانس ناشی از یون های تربیم را کاهش دهد. این چارچوب فلز-آلی در pH های اسیدی شدت فلوروسانس را افزایش می دهد [۵۷].

### رطوبت

همان طور که گفته شد، در طراحی حسگرهای چارچوب های فلز-آلی برای سنجش آنالیت ها، پایداری چارچوب عامل مهمی است که باید مورد توجه قرار گیرد. تعداد زیادی از چارچوب های فلز-آلی از نظر گرمایی مقاوم هستند؛ اما برخی از چارچوب های گزارش شده نسبت به آب یا رطوبت حساس هستند، که کاربردهای آن ها را در محیط های مرطوب یا آبی محدود می کند. ژو<sup>۲</sup> و همکارانش نشان داده اند که با پیوند قوی بین کاتیون زیرکونیوم (اسید سخت) و آنیون های کربوکسیلاتی (باز سخت)، می توان چارچوب های فلز-آلی را با پایداری بالا از

همچنین، به حداکثر رساندن تعامل بین مهمان و میزبان با ارایه سازوکارهای جذب چندگانه مانند پیوندهای هیدروژنی و تعامل  $\pi$ - $\pi$  شده است. همچنین، پایداری این حسگر در مجاور آب از مزایای دیگر افزودن گروه های متیل به چارچوب فلز-آلی بود. گروه های متیل در برابر حملات مولکول های آب بسیار مقاوم هستند و حضور این گروه از مراکز فلزی چارچوب نگهداری می کند [۵۱]. در پژوهش دیگر، یک چارچوب سه بعدی فلوروسنت با فرمول  $Ti_6(\mu_3- O)_6(\mu_2-OH)_6(BTCA)_2(DMF)_2$  به روش سولوگرمایی گزارش شد. اتم های نیتروژن در لیگاند تترافیل آمین به عنوان مراکز حساس برای تشخیص حضور کاتیون های آهن و ترکیبات نیتروآروماتیک فعالیت کردند. پژوهشگران عقیده دارند، هر دو سازوکار انتقال انرژی و انتقال الکترون بین چارچوب و آنالیت مسئول پدیده حسگری در این مطالعه بوده است [۵۲]. همچنین، در سال ۲۰۲۰ به منظور بررسی تأثیر یون های فلزی بر فلوروسانس، هزرا<sup>۱</sup> و همکارانش دو چارچوب با فرمول های  $Mn@MOF$  و  $Cd@MOF$  را ارایه کردند. هر دو چارچوب نسبت به ماده منفجره TNP با کاهش شدت فلوروسانس حساس بودند. نتیجه ها نشان داد که ترکیب  $Cd@MOF$  ( $d^{10}$ ) در مقایسه با ترکیب  $Mn@MOF$  ( $d^5$ ) نسبت به ماده منفجره از حساسیت و پایداری شیمیایی بالایی برخوردار است. یون های فلزی حاوی  $d^{10}$  می توانند نشر مبتنی بر پیونددهنده های آلی را افزایش دهند. همچنین، این حسگر می تواند TNP را از بسترهای متفاوت زیست محیطی (خاک و آب) که از مناطق متنوع بنگال غربی (ایالتی در شرق هند) جمع آوری شده بود، به طور مؤثر تشخیص دهد. در واقع چارچوب  $Cd@MOF$  به عنوان یک حسگر جهانی برای تشخیص آسان و فوری TNP در نمونه های محیطی متفاوت شناخته شد [۵۳].

1. Hazra

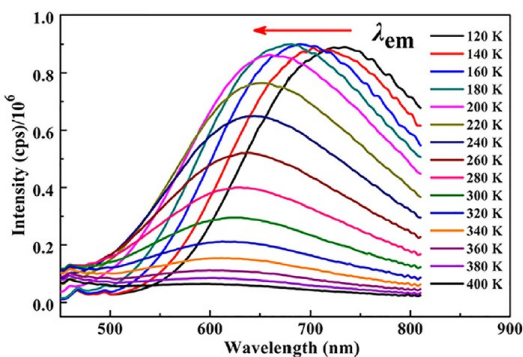
2. Zhou

نظر گرمایی و شیمیایی طراحی و تهیه کرد و برای کاربردهای حسگری رطوبت مورد استفاده قرار داد [۱۱]. برای مثال، تادا<sup>۱</sup> و همکارانش یک حسگر گازی متشکل از فیلم (Cu-BTC) BTC = بنزن-۵،۳،۱-تری کربوکسیلات) را برای نظارت انتخابی و برگشت پذیر آب در گازهای صنعتی بررسی کردند. رنگ Cu-BTC با جذب آب از آبی پر رنگ به آبی روشن تغییر می یابد. حد تشخیص Cu-BTC 40 ppbv و زمان پاسخ برای نمونه گازی حاوی ۲،۵ ppmv آب ۲۳ ثانیه بود. افزون بر این، نوع گاز صنعتی بر حساسیت تأثیر نمی گذارد. بنابراین، حسگر Cu-BTC برای ردیابی آب در گازهای متفاوت صنعتی کاربرد دارد [۵۸].

دما

اندازه گیری صحیح دما به عنوان یک عامل فیزیکی، اهمیت زیادی در زندگی دارد. هنگامی که با دماسنج های تماسی سنتی قیاس می شود، روش دماسنجی مبتنی بر فلورسانس با توجه به ویژگی های متمایز آن ها، شامل زمان پاسخ سریع، حساسیت بالا، دقت بالا حتی در شرایط نوسان با میدان های الکترومغناطیسی، نظر پژوهشگران بسیاری را به خود جلب کرده است [۳۸]. به طور کلی حسگرهای چارچوب های فلز-آلی حساس به دما به دو گروه تقسیم می شوند. گروه اول شامل حسگرهایی هستند که از یون های فلزی  $d^0$  و یا  $d^{10}$  تشکیل شده اند و در آن ها افزایش/کاهش شدت فلورسانس با تغییرهای دما برپایه انتقالات بار بین لیگاند و فلز هدایت می شوند. برای نمونه، شدت فلورسانس چارچوب فلز-آلی  $Zn_2(TCPE) = TCPE$  تتراکیس (۴- کربوکسی فنیل) اتیلن) با افزایش دما کاهش می یابد [۲۷].

گروه دوم مربوط به حسگرهای چارچوب های فلز-آلی مبتنی بر لانتانیدها می شود که در آن ها تغییرهای رنگ سنجی همراه با تغییر دما با توجه به فرایندهای انتقال انرژی رخ می دهد. هاسگاوا<sup>۲</sup> و همکارانش یک چارچوب فلز-آلی مبتنی بر مخلوطی از فلزهای لانتانید با فرمول



شکل ۹ طیف های نشری وابسته به دما از ۱۲۰ K تا ۴۰۰ K در طول موج برانگیخته ۳۳۳ نانومتر (بازنشر از مرجع [۱۶] با مجوز از Elsevier در سال ۲۰۲۰)

## نتیجه گیری

تولید انبوه چارچوب های فلز-آلی مانند شرایط تهیه و هزینه واکنشگرها، مانع تحقق استفاده وسیع از این ترکیبها شده اند. بنابراین، پیشبرد و تولید شیوه نامه های تهیه شده با روش های سبزتر (در راستای حفظ محیط زیست) و/یا استفاده از واکنشگرهای ارزان تر بدون ایجاد اختلال در ویژگی های ترکیب مورد نظر، یک چالش فعال در این زمینه بوده که در سال های اخیر توجه پژوهشگران بسیاری را به خود جلب کرده است. ترکیب کردن چارچوب های فلز-آلی با سایر مواد پیشرفته، مانند نقاط کوانتومی، لایه های دو بعدی گرافن اکسید، نانوساختارهای فلزی و ... به پژوهشگران امکان می دهد تا بهترین ویژگی های هر دو ماده را تقویت کنند و دستگاه های جدید با توان عملیاتی بالا بسازند. از آنجایی که توانایی پژوهشگران در طراحی منطقی حسگرهای کوئوردیناسیونی برای برنامه های هدفمند در حال پیشرفت است، انتظار می رود این موارد جدید نتیجه های قابل قبولی را به بار آورد.

توانایی بهره برداری از انواع متفاوت فرایندهای فتولومینسانس و همچنین، امکان تنظیم دقیق ویژگی های الکترونی و سطح حفره های برای دستیابی به ویژگی حسگری مورد نظر، موجب شده که چارچوب های فلز-آلی در زمره پیشتازان عرصه تولید مواد لازم برای کاربردهای حسگری قرار گیرند. دو موضوع اصلی که این جنبه از شیمی چارچوب های فلز-آلی را تبدیل به یک زمینه به سرعت در حال پیشرفت و تکامل کرده است، طیف گسترده اجزای سازنده قابل انتخاب اعم از کاتیون های فلزی و لیگاندهای متفاوت با گروه های عاملی متفاوت و رویکردهای موجود برای شناسایی مولکول مهمان به دلیل دانش به دست آمده از بانک اطلاعاتی ترکیبها، کشف شده است. همچنین، هنوز تلاش های بیشتری لازم است تا برخی ویژگی های این مواد مانند حساسیت، گزینش پذیری، زمان واکنش، پایداری، و قابلیت استفاده ی چندباره بهینه شوند. چالش های ناشی از

## مراجع

- [1] Kuppler, R.J.; Timmons, D.J.; Fang, Q.R.; Li, J.R.; Makal, T.A.; Young, M.D.; Yuan, D.; Zhao, D.; Zhuang, W.; Zhou, H.C.; Coord. Chem. Rev. 253, 3042-3066, 2009.
- [2] Pandey, S.K.; Kim, K.-H.; Tang, K.T.; Trends Anal. Chem. 32, 87-99, 2012.
- [3] Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M.; Nature 402, 276-279, 1999.
- [4] Besheli, M.E.; Rahimi, R.; Farahani, Y.D.; Safarifard, V.; Inorg. Chim. Acta 495, 118956, 2019.
- [5] Yu, Q.; Li, Z.; Cao, Q.; Qu, S.; Jia, Q.; Trends Anal. Chem., 115939, 2020.
- [6] Eddaoudi, M.; Moler, D.B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T.M.; O'keeffe, M.; Yaghi, O.M.; Acc. Chem. Res. 34, 319-330, 2001.
- [7] Allendorf, M.; Bauer, C.; Bhakta, R.; Houk, R.; Chem. Soc. Rev. 38, 1330-1352, 2009.
- [8] Zou, R.; Abdel-Fattah, A.I.; Xu, H.; Zhao, Y.; Hickmott, D.D.; CrystEngComm 12, 1337-1353, 2010.
- [9] Zhang, Y.; Yuan, S.; Day, G.; Wang, X.; Yang, X.; Zhou, H.-C.; Coord. Chem. Rev. 354, 28-45, 2018.
- [10] Bao, Z.; Chang, G.; Xing, H.; Krishna, R.; Ren, Q.; Chen, B.; Energy Environ. Sci., 9, 3612-3641, 2016.
- [11] Lustig, W.P.; Mukherjee, S.; Rudd, N.D.; Desai, A.V.; Li, J.; Ghosh, S.K.; Chem. Soc. Rev. 46, 3242-3285, 2017.
- [12] Kumar, P.; Deep, A.; Kim, K.H.; Trends Anal. Chem. 73, 39-53, 2015.
- [13] Burnett, B.J.; Barron, P.M.; Choe, W.; CrystEngComm 14, 3839-3846, 2012.
- [14] Kazemi, S.; Safarifard, V.; Polyhedron 154, 236-251, 2018.
- [15] O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M.; Chem. Rev. 112, 675-702, 2012.

- [16] Kukkar, D.; Vellingiri, K.; Kim, K. H.; Deep, A.; *Sens. Actuator B-Chem.* 273, 1346-1370, 2018.
- [17] Amini, A.; Kazemi, S.; Safarifard, V.; *Polyhedron* 114260, 2019.
- [18] Chen, W.; Wang, J. Y.; Chen, C.; Yue, Q.; Yuan, H. M.; Chen, J. S.; Wang, S. N.; *Inorganic Chemistry* 42, 944-946, 2003.
- [19] Zhao, Y.; Li, D.; *J. Mater. Chem. C* 8(1), 278-286, 2020.
- [20] Cui, Y.; Zhu, F.; Chen, B.; Qian, G.; *Chem. Comm.* 51, 7420-7431, 2015.
- [21] Pal, S.; Bharadwaj, P.K.; *Cryst. Growth Des.* 16, 5852-5858, 2016.
- [22] Howarth, A.J.; Liu, Y.; Li, P.; Li, Z.; Wang, T.C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; *Nat. Rev. Mater.* 1, 1-15, 2016.
- [23] Yang, C.; Kaipa, U.; Mather, Q.Z.; Wang, X.; Nesterov, V.; Venero, A.F.; Omary, M.A.; *J. Am. Chem. Soc.* 133, 18094-18097, 2011.
- [24] Denny, M.S.; Moreton, J.C.; Benz, L.; Cohen, S.M.; *Nat. Rev. Mater.* 1, 1-17, 2016.
- [25] Daly, B.; Ling, J.; De Silva, A.P.; *Chem. Soc. Rev.* 44, 4203-4211, 2015.
- [26] Chen, Y.Z.; Jiang, H.L.; *Chem. Mater.* 28, 6698-6704, 2016.
- [27] Shustova, N.B.; Cozzolino, A.F.; Reineke, S.; Baldo, M.; Dincă, M.; *J. Am. Chem. Soc.* 135, 13326-13329, 2013.
- [28] Wang, B.; Lv, X.L.; Feng, D.; Xie, L.H.; Zhang, J.; Li, M.; Xie, Y.; Li, J.R.; Zhou, H.C.; *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 6204-6216, 2016.
- [29] Lakowicz, J.R. (Ed.); "Principles of Fluorescence Spectroscopy", Springer US, Boston, 2006.
- [30] Lin, S.H.; Xiao, W.Z.; Dietz, W.; *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* 47, 3698-3706, 1993.
- [31] S.W. Thomas, G.D. Joly, T.M. Swager, *Chem. Rev.*, 107, 1339-1386, 2007.
- [32] Moore, E.G.; Samuel, A.P.; Raymond, K.N.; *Acc. Chem. Res.* 42, 542-552, 2009.
- [33] Hu, Z.; Deibert, B.J.; Li, J.; *Chem. Soc. Rev.* 43, 5815-584, 2014.
- [34] Pramanik, S.; Zheng, C.; Zhang, X.; Emge, T.J.; Li, J.; *J. Am. Chem. Soc.* 133, 4153-4155, 2011.
- [35] Jia, P.; Wang, Z.; Zhang, Y.; Zhang, D.; Gao, W.; Su, Y.; Li, Y.; Yang, C.; *Spectrochim. Acta A* 230, 118084, 2020.
- [36] Zhou, X.; Guo, X.; Liu, L.; Zhai, H.; Meng, Q.; Shi, Z.; Tai, X.; *RSC Adv.* 10, 4817-4824, 2020.
- [37] ZHANG, Y.; Jiexiang, L.; Xiaohan, W.; Wenquan, T.; Zhuo, L.; *Anal. Chim. Acta*, 2020.
- [38] Ge, K.M.; Wang, D.; Xu, Z.J.; Chu, R.Q.; *J. Mol. Struct.* 1208, 127862, 2020.
- [39] Qiao, Y.; Guo, J.; Li, D.; Li, H.; Xue, X.; Jiang, W.; Che, G.; Guan, W.; *J. Solid State Chem.* 290(3), 121610, 2020.
- [40] Moradi, E.; Rahimi, R.; Safarifard, V.; *Polyhedron* 159, 251-258, 2019.
- [41] Shayegan, H.; Farahani, Y.D.; Safarifard, V.; *J. Solid State Chem.* 279, 12096, 2019.
- [42] Moradi, E.; Rahimi, R.; Farahani, Y.D.; Safarifard, V.; *J. Solid State Chem.*, 282, 121103, 2020.
- [43] Farahani, Y.D.; Safarifard, V.; *J. Solid State Chem.* 270, 428-435, 2019.
- [44] Farahani, Y.D.; Safarifard, V.; *J. Solid State Chem.* 275, 131-140, 2019.
- [45] Khezerloo, E.; Mousavi-khoshdel, S.; Safarifard, V.; *Polyhedron* 166, 166-174, 2019.
- [46] Chen, E.X.; Yang, H.; Zhang, J.; *Inorg. Chem.* 53, 5411-5413, 2014.
- [47] Yi, F.Y.; Wang, S.C.; Gu, M.; Zheng, J.Q.; Han, L.; *J. Mater. Chem. C*, 6, 2010-2018, 2018.
- [48] Li, Y.; Zhang, S.; Song, D.; *Angew. Chem.* 125, 738-741, 2013.
- [49] Yi, F.Y.; Chen, J.; Wang, S.C.; Gu, M.; Han, L.; *Chem. Comm.* 54, 8233-8236, 2018.
- [50] Xu, H.; Liu, F.; Cui, Y.; Chen, B.; Qian, G.; *Chem. Comm.* 47, 3153-3155, 2011.
- [51] Tarasi, S.; Tehrani, A.A.; Morsali, A.; *Sens. Actuator B-Chem.* 305, 127341, 2020.
- [52] Zhong, F.; Zhang, X.; Zheng, C.; Xu, H.; Gao, J.; Xu, S.; *J. Solid State Chem.* 288, 121391, 2020.
- [53] Hazra, A.; Bej, S.; Mondal, A.; Murmu, N.C.; Banerjee, P.; *ACS Omega* 5, 15949-15961, 2020.
- [54] Deibert, B.J.; Li, J.; *Chem. Comm.* 50, 9636-9639, 2014.

- [55] Cui, J.; Gao, N.; Wang, C.; Zhu, W.; Li, J.; Wang, H.; Seidel, P.; Ravoo, B.J.; Li, G.; *Nanoscale* 6(20), 11995-12001, 2014.
- [56] Yi, F.Y.; Wang, Y.; Li, J.P.; Wu, D.; Lan, Y.Q.; Sun, Z.M.; *Mater. Horiz.* 2, 245-251, 2015.
- [57] Qi, Z.; Chen, Y.; *Biosens. Bioelectron.* 87, 236-241, 2017.
- [58] Ohira, S.I.; Miki, Y.; Matsuzaki, T.; Nakamura, N.; Sato, Y.K.; Hirose, Y.; Toda, K.; *Anal. Chim. Acta*, 886, 188-193, 2015.
- [59] Yi, F.Y.; Chen, D.; Wu, M.K.; Han, L.; Jiang, H.L.; *ChemPlusChem* 81, 675-690, 2016.
- [60] Li, Y.; *Polyhedron* 179, 114413, 2020.
- [61] Miyata, K.; Konno, Y.; Nakanishi, T.; Kobayashi, A.; Kato, M.; Fushimi, K.; Hasegawa, Y.; *Angew. Chem. International Edition* 52, 6413-6416, 2013.
- [62] Zhang, R.C.; Wang, J.J.; Zhang, J.C.; Wang, M.Q.; Sun, M.; Ding, F.; Zhang, D.J.; An, Y.L.; *Inorg. Chem.* 55, 7556-7563, 2016.

## تشکیل پیوند آمیدی با اعمال شوک گرمایی و شناسایی سریع فراورده با طیف‌سنجی تحرک یونی

فرشاد میرزایی ولدی<sup>۱</sup>، حامد بهرامی<sup>۲\*</sup> و منیژه توضیحی<sup>۲</sup>

۱. کارشناسی ارشد شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

۲. استادیار شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

دریافت: اسفند ۹۸ بازنگری: دی ۹۹ پذیرش: بهمن ۹۹

### چکیده

پیوند آمیدی ستون فقرات پپتیدهای زیستی مهم و همچنین، پروتئین‌ها را تشکیل می‌دهد. گروه آمیدی در بسیاری از ترکیب‌های دارویی موجود است. بنابراین، توسعه کارآمد روش‌های تشکیل پیوند آمیدی همچنان از نظر علمی مورد توجه است. در این پژوهش روشی ساده برای تهیه مستقیم و بدون حلال آمیدها و شناسایی بلادرنگ فراورده معرفی شده است. ابتدا طیف تحرک یونی نمک پریندوپریل ترشیوبوتیل‌آمین به دست آمد و گونه‌های یونی به دست آمده از تبخیر و یونش این نمک در تخلیه کرونا شناسایی شد. در ادامه با اعمال شوک گرمایی در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  به نمک پریندوپریل ترشیوبوتیل‌آمین و ثبت بی‌درنگ طیف تحرک یونی، تشکیل فراورده‌ای با جرم بیشتر از پریندوپریل پروتونه شده به اثبات رسید. با بررسی تغییر شدت پیک‌ها در طیف‌های تحرک یونی با گذشت زمان و همچنین، پیش‌بینی جرم گونه‌های یونی در طیف تحرک یونی، ماهیت فراورده جدید به‌عنوان یک ترکیب آمیدی مشخص شد. کارایی روش دو مرجعی برای به‌کارگیری معادله ارتباط جرم و تحرک یونی برای پیش‌بینی جرم گونه‌های یونی در طیف‌سنجی تحرک یونی به اثبات رسید. از نتیجه‌های این پژوهش مشخص شد که اعمال شوک گرمایی به نمک پریندوپریل اربومین افزون بر تخریب نمونه، می‌تواند موجب ایجاد فراورده‌های جدید از راه تشکیل پیوند آمیدی شود.

**واژه‌های کلیدی:** طیف‌سنجی تحرک یونی، تشکیل پیوند آمیدی، شوک گرمایی، پریندوپریل اربومین

### مقدمه

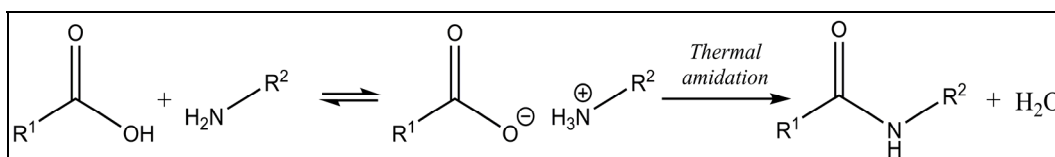
بیش از ۲۵ درصد از داروهای شناخته شده وجود دارد [۱]. تولید آمیدها از واکنش کربوکسیلیک اسیدها با آمین‌ها با روش‌های سریع و بدون حلال بسیار مورد توجه پژوهشگران بوده است. برخی از این روش‌ها شامل گرمادهی با امواج

تشکیل پیوند آمیدی یکی از مهم‌ترین واکنش‌های شیمی، به‌ویژه در صنایع دارویی است. بررسی پایگاه داده جامع شیمی دارویی نشان داده است که گروه کربوکسامید در

شرایط دمایی بالا باشد [۱۱]. تراکم گرمایی انواع کربوکسیلیک اسیدها و آمین‌ها توسط گوشه و همکارانش بررسی شده است. در پژوهش آن‌ها، ترکیب‌های آمیدی با گرمادهی بین ۱۲۰ تا ۱۶۰ °C و زمان واکنش بین ۲ تا ۲۴ ساعت با بازده قابل قبول به دست آمده است [۱۲]. به طور کلی سازوکار پذیرفته شده برای تشکیل مستقیم پیوند آمیدی از کربوکسیلیک اسیدها در شکل ۱ نمایش داده شده است.

رادییوی [۲]، گرمادهی با امواج ریزموج [۳ و ۴]، استفاده از انواع کاتالیست‌ها [۵ تا ۸] و یا ترکیب این روش‌ها [۹ و ۱۰] است. هر کدام از روش‌های بالا پس از تهیه نمونه نیاز به یک مرحله شناسایی فرآورده با روش‌هایی مانند NMR یا IR دارند.

ساده‌ترین و راحت‌ترین راه تشکیل پیوند آمیدی می‌تواند واکنش تراکم مستقیم کربوکسیلیک اسیدها و آمین‌ها تحت



شکل ۱ سازوکار پذیرفته شده برای تشکیل مستقیم پیوند آمیدی از کربوکسیلیک اسیدها

شناسایی گونه‌ها در IMS بر پایه تحرک یون‌ها در یک لوله رانش است. میزان تحرک یونی برای هر یون از روی زمان پرواز آن در ناحیه رانش محاسبه می‌شود. معادله ۱، رابطه کلی مربوط به محاسبه تحرک یون‌ها در IMS را نشان می‌دهد.

$$K = v_d/E \quad (1)$$

که در آن  $K$  تحرک یونی برحسب  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ،  $v_d$  سرعت یون برحسب  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$  و  $E$  شدت میدان الکتریکی برحسب  $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$  است.

یک تفاوت اصلی طیف‌سنج تحرک یونی با طیف‌سنج جرمی این است که جداسازی در طیف‌سنج تحرک یونی نه تنها براساس تفاوت در جرم یون‌ها انجام می‌شود، بلکه اندازه و شکل یون‌ها نیز در این جداسازی اهمیت دارد. ذره‌ای که سطح مقطع بزرگتری دارد، تحرک کمتری نسبت به ذره‌ای که سطح مقطع آن کوچکتر است، خواهد داشت. علت این موضوع در این نکته ریشه دارد که طیف‌سنج تحرک یونی برخلاف طیف‌سنج جرمی در فشار اتمسفر کار می‌کند و یک

طیف‌سنجی تحرک یونی<sup>۱</sup> (IMS) یک روش جداسازی و شناسایی یون‌ها در فاز گازی است که به عنوان روشی برای تعیین گزینشی ترکیب‌های آلی در فاز گازی و در فشار محیط به طور گسترده به کار رفته است [۱۳]. از مزیت‌های طیف‌سنج تحرک یونی می‌توان به حد تشخیص بسیار کم، پاسخ سریع (چند ثانیه)، امکان تجزیه و تحلیل کمی و کیفی به صورت آنالین، سهولت آماده‌سازی نمونه، سادگی و اقتصادی بودن روش، حساسیت بالا، کم‌هزینه بودن و همچنین، قابلیت تزریق مستقیم نمونه‌های جامد، مایع و گاز اشاره کرد. برخی از کاربردهای طیف‌سنجی تحرک یونی شامل شناسایی و اندازه‌گیری انواع داروها و مواد مخدر [۱۴ و ۱۵]، تجزیه و تحلیل زیست‌محیطی [۱۶ و ۱۷]، شناسایی و اندازه‌گیری مواد منفجره [۱۸]، تعیین کیفیت و سلامت مواد غذایی [۱۹]، بررسی واکنش‌های یون-مولکول در فاز گازی [۲۰] و همچنین، مطالعه سینتیکی واکنش‌های شیمیایی [۲۱ و ۲۲] است.

## 1. Ion Mobility Spectrometry



ساختار نمک پریندوپریل اربومین با پراش پرتو ایکس تک بلور تعیین شده است [۲۹]. داده‌های بلورنگاری تایید کرده است که پریندوپریل و اربومین در ساختار بلوری با پیوند هیدروژنی بین اتم اکسیژن گروه کربوکسیلات ( $\text{COO}^-$ ) پریندوپریل و گروه آمین کاتیون اربومین ( $\text{NH}^+$ ) به هم پیوند شده‌اند.

در این پژوهش ابتدا طیف تحرک یونی نمک پریندوپریل ترشیوبوتیل‌آمین گرفته شد و فرآورده‌های به‌دست آمده از یونش این ترکیب در طیف‌سنج تحرک یونی با منبع یونش تخلیه کرونا شناسایی شد. در ادامه، برای نخستین بار با اعمال شوک گرمایی، ترکیب آمید به‌دست آمده از واکنش مستقیم پریندوپریل و ترشیوبوتیل‌آمین تولید و بی‌درنگ طیف تحرک یونی فرآورده به‌دست آمد. شواهد تجربی حاصل از پردازش طیف‌های تحرک یونی، تولید فرآورده آمید تایید کرد.

### بخش تجربی

#### مواد و روش تزریق

نمک پریندوپریل اربومین از شرکت مرک تهیه و به صورت جامد و بدون محلول‌سازی به‌کار گرفته شد. در این نمک به ازای هر مول پریندوپریل یک مول ترشیوبوتیل‌آمین وجود داشت. نمونه در حالت جامد با کاوند<sup>۲</sup> تزریق به‌طور مستقیم و بدون محلول‌سازی به دستگاه تزریق شد. گاز آمونیاک به‌عنوان دوپانت در تمام طیف‌گیری‌ها به‌کار رفت. این گاز از لوله رابط و با فشار گاز اصلی دستگاه (نیترژن) به منطقه یونش وارد می‌شد.

#### دستگاه‌ها و پردازش داده‌ها

طیف‌سنج تحرک یونی به‌کار گرفته‌شده در این پژوهش مدل IMS-300 ساخت شرکت تاف‌فناورپارس مستقر در شهرک علمی و پژوهش‌های اصفهان، ایران است.

یون در طول مسیر خود برخوردهای زیادی با گاز بافر در محیط خواهد داشت [۲۳].

در صورتی که نمونه خالص از یک ترکیب شیمیایی به دستگاه تزریق شده باشد، وجود بیشتر از یک پیک با فاصله زمانی زیاد از هم که شدت آن‌ها با دما و غلظت ارتباط دارد نشان‌دهنده تشکیل قطعه یونی<sup>۱</sup> و یا تشکیل ترکیب یونی<sup>۲</sup> است. گونه‌های به‌دست آمده از شکست یون مادر، در ناحیه رانش تحرک بیشتری داشته و سریع‌تر به آشکارساز می‌رسند و در زمان رانش کمتری در طیف آشکار می‌شوند. از طرف دیگر، گونه ترکیب سنگین‌تر، تحرک کمتری دارد و دیرتر به آشکارساز می‌رسد. با توجه به این توضیحات می‌توان طیف‌سنج تحرک یونی را برای دنبال کردن واکنش‌های شیمیایی و شناسایی فرآورده به‌دست آمده از آن به‌کار برد.

پریندوپریل<sup>۳</sup> یک مهارکننده آنزیم تبدیل‌کننده آنژیوتانسین طولانی اثر است که به‌عنوان داروی کاهنده فشارخون مطرح است و در درمان نارسایی قلبی به‌کار می‌رود [۲۴ و ۲۵]. این پیش‌دارو از تبدیل آنژیوتانسین I به آنژیوتانسین II جلوگیری می‌کند. آنژیوتانسین II عامل تنگ شدن رگ‌های خونی است. با جلوگیری از تنگ شدن رگ‌ها این دارو فشار داخل رگ‌های خونی و حجم کاری قلب را کاهش می‌دهد. بررسی‌ها نشان داده‌اند که پریندوپریل در درمان سکته مغزی ایسکمی اثر دارد [۲۶ و ۲۷]. پریندوپریل دارای فرمول مولکولی  $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5$  با جرم مولی  $368/479 \text{g.mol}^{-1}$  است. از نظر بالینی شکل‌های مفیدی از این دارو به‌صورت نمک ترشیوبوتیل‌آمین (پریندوپریل اربومین)<sup>۴</sup> و ال-آرژینین (پریندوپریل ال-آرژینین)<sup>۵</sup> وجود دارد [۲۸].

1. Fragment ion

2. Adduct ion

3. Perindopril

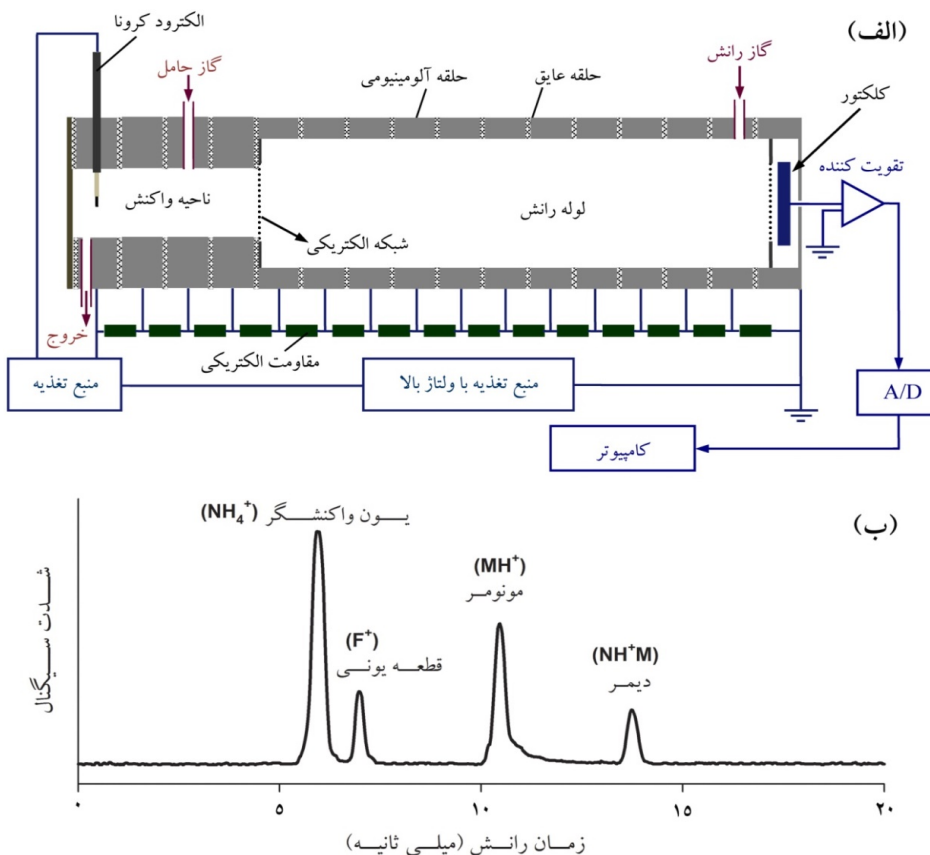
4. perindopril erbumine

5. perindopril L-arginine

6. Probe

در شکل ۲ نشان داده شده است.

طرحواره‌ای از چیدمان اجزاء دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی با منبع یونش تخلیه کرونا و طیف نوعی به‌دست آمده از آن



شکل ۲ طرح کلی از (الف) چیدمان اجزاء دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی با منبع یونش تخلیه کرونا و (ب) طیف تحرک یونی نوعی به‌دست آمده از آن

نشان‌دهنده نوع گونه و شدت آن متناسب با غلظت آن گونه است. با تغییر قطبیت دستگاه می‌توان یون‌های مثبت یا منفی را آشکار کرد. نوع منبع یونش در طیف‌سنج تحرک یونی به‌طور مستقیم تعیین‌کننده سازوکار یونش و فراورده‌های به‌دست آمده از یونش است. تاکنون منبع‌های متنوعی برای تولید یون در طیف‌سنج تحرک یونی معرفی شده است. از منابع‌های یونش متداول می‌توان به تخلیه کرونا، مواد رادیواکتیو مانند  $^{63}Ni$ ، الکترواسپری، منابع

در این دستگاه نمونه به همراه گاز حامل به ناحیه یونش دستگاه وارد می‌شود و فرایند یونش بر آن صورت می‌گیرد. سپس یون‌های تولیدشده در هنگام بازبودن شبکه الکتریکی به ناحیه رانش وارد می‌شوند و تحت میدان الکتریکی یکنواخت این ناحیه، به سمت جمع‌کننده حرکت می‌کنند و برحسب تحرکشان از یکدیگر جدا می‌شوند و در زمان‌های متفاوت به جمع‌کننده می‌رسند. با برخورد هر گروه از یون‌ها به جمع‌کننده، یک نشانک ایجاد می‌شود که زمان هر کدام

طیف‌های تحرک یونی، برنامه VisIMS به کار گرفته شد. این نرم‌افزار برای تحلیل داده‌های پیکواسکوپ مربوط به دستگاه IMS توسط شرکت تاف‌فناورپارس طراحی شده است. یکی از قابلیت‌های این نرم‌افزار تبدیل طیف تحرک یونی به طیف جرمی بر مبنای معادله منحنی ارتباط جرم به تحرک است (معادله ۲) [۳۲].

$$\log(m) = -a \times K_0 + b \quad (2)$$

که در آن،  $a$  و  $b$  ضرایب تجربی و  $K_0$  تحرک کاهش یافته است و از معادله (۳) به دست می‌آیند.

$$K_0 = \frac{d}{E \times t_d} \frac{273}{T} \frac{P}{760} \quad (3)$$

که در آن،  $d$  طول لوله رانش بر حسب  $cm$ ،  $E$  شدت میدان الکتریکی در ناحیه رانش بر حسب  $V/cm$ ،  $t_d$  زمان رانش،  $T$  دمای خانک بر حسب کلونین و  $P$  فشار در آزمایشگاه بر حسب  $mmHg$  است. پس از وارد کردن اطلاعات یا شده، همه زمان‌های رانش به جرم تبدیل می‌شوند و طیفی به دست می‌آید که محور عمودی آن شدت نشانک و محور افقی آن جرم پیش‌بینی شده برای هر زمان رانش در طیف تحرک یونی است.

یک روش برای به کارگیری معادله ۲، روش دو مرجعی یا دو جرم استاندارد است. در این روش زمان رانش و جرم قطعی دو نقطه از طیف تحرک یونی به برنامه داده شده است و طیف جرمی بدون نیاز به در نظر گرفتن شرایط آزمایشگاهی به دست می‌آید. پایه این روش و معادله‌های مربوط در مرجع [۳۳] بیان شده است. در این پژوهش روش دو مرجعی برای پیش‌بینی جرم گونه‌های یونی ناشناخته در طیف تحرک یونی پریندوپریل اربومین به کار رفته است.

گرمایی، تابش فرابنفش و تابش لیزر اشاره کرد [۳۰]. یونش با تخلیه کرونا یکی از روش‌های مهم یونش در طیف‌سنج تحرک یونی بشمار می‌آید. به طور ساده تخلیه کرونا با اعمال پتانسیل الکتریکی بین دو الکترود فلزی که به یک منبع تغذیه DC متصل شده‌اند، تشکیل می‌شود [۳۱]. از طراحی-های متنوعی برای ایجاد تخلیه کرونا استفاده می‌شود که از میان آن‌ها طراح نقطه‌ای - صفحه‌ای جریان الکتریکی بیشتر و پایداری را به وجود می‌آورد. اگر پلاریته الکترود نقطه‌ای مثبت باشد کرونا به وجود آمده را کرونا مثبت می‌نامند. با برقراردن تخلیه الکتریکی یک سری واکنش‌های زنجیره‌ای اتفاق می‌افتد که اگر گاز موجود در محیط هوا باشد، فرآورده‌های نهایی اصلی این واکنش‌ها در تخلیه کرونا مثبت شامل یون‌های آب پوشیده  $H_3O^+$  و  $NH_4^+$  است که یون‌های واکنشگر نامیده می‌شوند. شرایط دستگاهی در تمام آزمون‌های در این پژوهش در جدول ۱ ارایه شده است.

جدول ۱ عامل‌های دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی

عامل	مقدار
گاز رانش و حامل	نیتروژن
سرعت جریان گاز رانش	۵۰۰ ml/min
سرعت جریان گاز حامل	۴۰۰ ml/min
سرعت جریان دوپانت (آمونیاک)	۲۰ ml/min
میدان ناحیه رانش	۵۰۰ V/cm
دمای محفظه تزریق	۲۳۰ °C
دمای خانک	۲۰۰ °C
پهنای پالس دروازه یونی	۳۰ us
قطبیت	مثبت

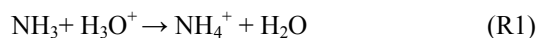
نشانک جمع شده در آشکارساز پس از رقمی شدن و ورود به کامپیوتر، با برنامه پیکواسکوپ ۶ مدل (۶.۱۰.۱۶.۲) نمایش داده شده و ثبت می‌شود. برای پردازش پیشرفته

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

## نتیجه‌ها و بحث

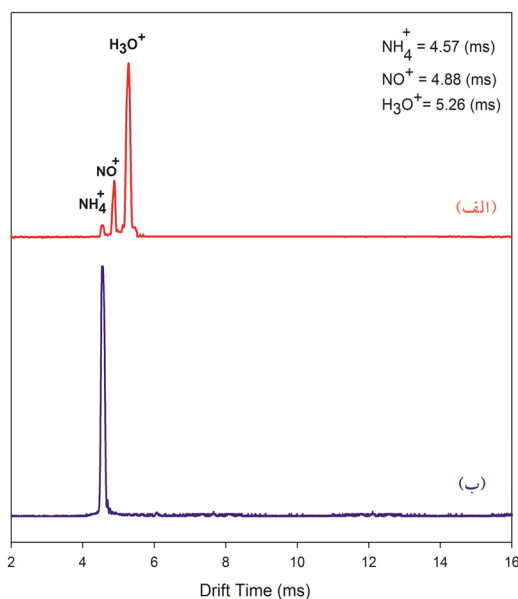
هر پیک در طیف تحرک یونی به وجود آمده از یک گونه یونی ویژه است. به طور معمول، در طیف تحرک یونی با منبع یونش تخلیه کرونا در صورتی که غلظت نمونه به اندازه کافی زیاد باشد، بیشتر از یک پیک برای هر نمونه شیمیایی مشاهده می‌شود. این پیک‌ها می‌توانند منشأهای متفاوتی داشته باشد: (الف) پیوند پروتون به مکان‌های متفاوت در یک مولکول و ایجاد همپارهای پروتونه شده با تحرک یونی متفاوت [۳۴]، (ب) شکسته شدن مولکول‌های اولیه در محل تزریق در اثر گرما و پیوند پروتون به قطعات به وجود آمده در ناحیه یونش [۳۵]، (ج) شکسته شدن یون‌های پروتونه شده اولیه در اثر برخورد های یون-مولکولی در ناحیه یونش و یا رانش [۳۲] و (د) تجمع گونه‌های یونی و خنثی موجود در ناحیه یونش و تشکیل خوشه‌های یونی [۳۳]. شناسایی این پیک‌ها می‌تواند به فهم سازوکار یونش آن گونه و فرایند قطعه‌قطعه شدن و یا تجمع گونه‌ها کمک کند.

شکل ۳ طیف‌های تحرک یونی زمینه با منبع یونش تخلیه کرونا در گاز نیتروژن و در مد مثبت را نشان می‌دهد. سه پیک در شکل ۳-الف به ترتیب از چپ به راست مربوط به یون‌های آب پوشیده  $\text{NH}_4^+$ ،  $\text{NO}^+$  و  $\text{H}_3\text{O}^+$  هستند [۳۶] و شکل ۳-ب طیف تحرک یونی زمینه را در حضور بخار آمونیاک به عنوان دوپانت در ناحیه یونش نشان می‌دهد. با ورود بخار آمونیاک به ناحیه یونش دستگاه، با توجه به اینکه آمونیاک پروتون‌خواهی بیشتری نسبت به آب دارد، واکنش زیر اتفاق می‌افتد:



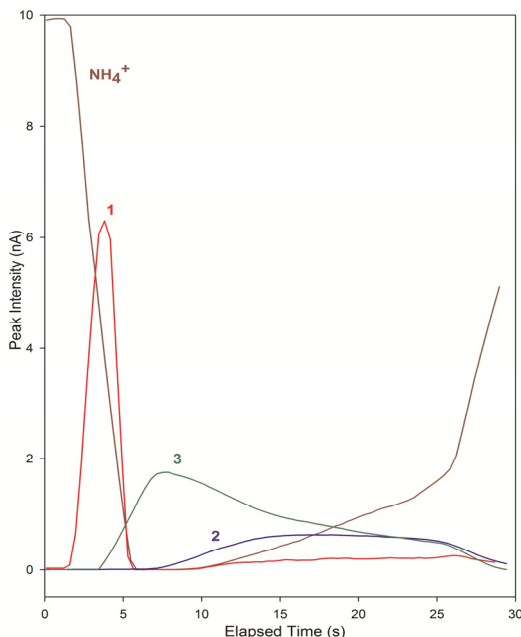
در نتیجه یون‌های هیدرونیوم مصرف شده و یون‌های آمونیم تولید می‌شوند و تعداد یون‌های آمونیم افزایش می‌یابد تا آن جایی که تنها پیک موجود در طیف زمینه پیک مربوط به یون‌های آمونیم خواهد بود.

استفاده از دوپانت آمونیم حساسیت و گزینش پذیری دستگاه را نسبت به بعضی از مواد افزایش می‌دهد. با یون آمونیم تنها ترکیباتی با پروتون‌خواهی بالاتر از آن را می‌توان یونیده کرد. هدف اصلی از این پژوهش شناسایی فرآورده آمید به وجود آمده از واکنش دو مولکول حاوی گروه‌های کربوکسیلیک اسید و آمین با اعمال شوک گرمایی است. ترکیبات آمیدی پروتون‌خواهی بیشتری از آمونیاک دارند [۳۸] و با دریافت پروتون از یون‌های واکنشگر آمونیم یونیده می‌شوند. از طرفی در صورت استفاده از یون آمونیم، ناخالصی‌ها و سایر فرآورده‌های به وجود آمده از تخریب گرمایی یونیده نمی‌شوند و در نتیجه تداخل پیک‌ها کاهش می‌یابد. به همین دلیل، همه طیف‌های تحرک یونی در این پژوهش با یون واکنشگر آمونیم به دست آمده‌اند.



شکل ۳ طیف تحرک یونی زمینه با گاز رانش نیتروژن (الف) در غیاب دوپانت (ب) با تزریق آمونیاک به عنوان دوپانت

تحول زمانی پیکها است. در واقع طیف‌های نمایش داده شده در شکل‌های ۳ و ۴، طیف‌های با شدت نشانک بیشینه هستند. اما از لحظه تزریق نمونه به دستگاه، ابتدا شدت پیک‌های نمونه افزایش می‌یابد، به بیشینه می‌رسد و سپس کاهش می‌یابد تا این که همه نمونه تزریق شده وارد خانک شود و تجزیه به پایان برسد. دستگاه در هر ثانیه چندین طیف ثبت می‌کند. اگر شدت پیکها بر حسب گذشت زمان رسم شود، اطلاعاتی در مورد ماهیت گونه‌های سازنده پیکها به دست خواهد آمد. تغییر در شدت پیکها از لحظه تزریق تا ۳۰ ثانیه پس از آن مربوط به طیف شکل ۴ در شکل ۵ نمایش داده شده است.



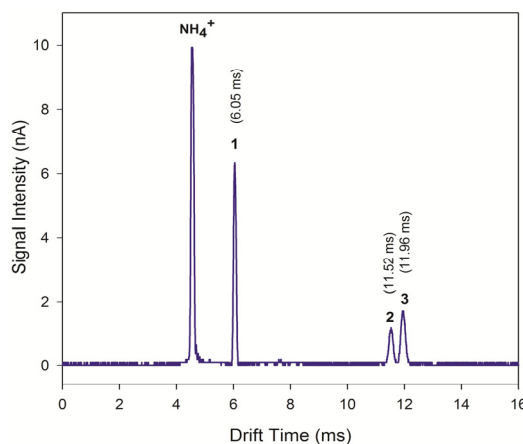
شکل ۵ تحول زمانی پیک‌های آشکار شده در طیف تحرک یونی پریندوپریل اربومین

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، پیک شماره ۱ بی‌درنگ پس از تزریق نمونه آشکار شده، به شدت بیشینه رسیده و شدت آن به سرعت کاهش یافته است. این مشاهده

### طیف تحرک یونی پریندوپریل اربومین

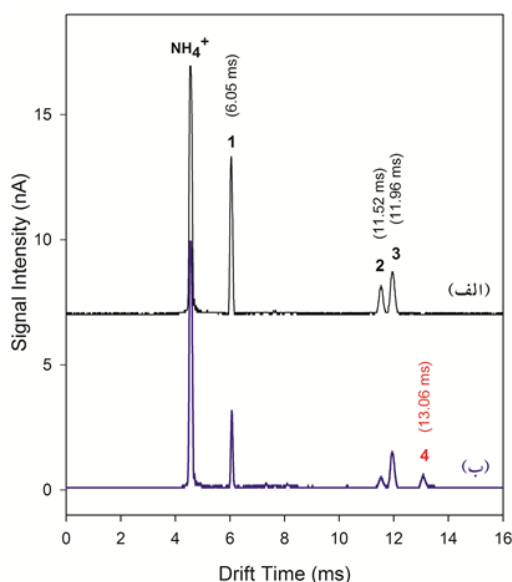
شکل ۴ طیف تحرک یونی نمک پریندوپریل اربومین را با یون واکنشگر غالب آمونیم نشان می‌دهد. برای تزریق نمونه، کاوند تزریق تا دمای محیط سرد شد و پس از تماس با نمونه جامد پریندوپریل اربومین، به محل تزریق وارد شد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، غیر از پیک یون‌های واکنشگر، سه پیک یون فرآورده مشاهده می‌شود که با شماره‌های ۱ تا ۳ مشخص شده‌اند.

نظر به اینکه سازوکار یونش چیره در تخلیه کرونا انتقال پروتون از یون‌های واکنشگر به گونه خنثی و تولید یون پروتونه شده ( $MH^+$ ) است، می‌توان پیک شماره ۳ را به گونه یونی  $MH^+$  نسبت داد. چرا که پیک شماره ۳ در بیشترین زمان رانش آشکار شده است. از طرف دیگر، پیک‌های شماره ۱ و ۲ که در زمان رانش کمتری از پیک شماره ۳ آشکار شده‌اند ناشی از گونه‌های یونی هستند که جرم یا حجم و یا قطبیت کمتری نسبت به  $MH^+$  دارند.



شکل ۴ طیف تحرک یونی پریندوپریل اربومین با یون واکنشگر آمونیم

یک روش برای اظهار نظر در مورد ماهیت گونه‌های یونی تشکیل‌دهنده پیکها در طیف تحرک یونی بررسی



شکل ۶ طیف تحرک یونی پریندوپریل اربومین با یون واکنشگر آمونیم، (الف) بدون اعمال شوک گرمایی و (ب) با اعمال شوک گرمایی در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  پیش از تزریق

یک نتیجه قابل تامل از این روش تزریق به دست آمده است و آن اینکه، افزون بر سه پیک آشکار شده در طیف تحرک یونی پریندوپریل اربومین بدون اعمال شوک گرمایی (شکل ۶-الف)، یک پیک جدید در طیف در زمان رانش  $13.06$  میلی ثانیه آشکار شد که با شماره ۴ مشخص شده است. این پیک در زمان رانش بالاتری نسبت به پیک شماره ۳ ( $\text{MH}^+$ ) آشکار شده است. به نظر می رسد اعمال گرمای شدید به نمونه موجب انجام یک واکنش شیمیایی بین فراورده های به دست آمده از شکست و مولکول پایه، شده است. به طور کلی در طیفسنجی تحرک یونی، پیک های با زمان رانش بالاتر از پیک مولکول پروتونه شده مادر به دوپار با مرز پروتون  $[40]$  و یا به خوشه به دست آمده از پیوند یون-های واکنشگر به مولکول نمونه  $[41]$  نسبت داده می شوند. اما این گونه خوشه ها به طور معمول در دمای بالا پایدار نیستند  $[33]$  و  $[42]$ . با توجه به این که دمای خانک طیفسنج

ثابت می کند که گونه یونی سازنده پیک شماره ۱ از شکست پریندوپریل در ناحیه یونش به وجود نیامده است بلکه این گونه در محل تزریق وجود داشته است. به عبارت دیگر، گونه سازنده پیک شماره ۱ به همراه مولکول های پریندوپریل وارد محفظه تزریق شده و به دلیل سبک تر بودن سریع تر از مولکول های پریندوپریل به ناحیه یونش رسیده و پس از دریافت پروتون به صورت یک پیک در طیف تحرک یونی دیده شده است. بنابراین، پیک شماره ۱ به احتمال مربوط به گونه ترشیوبوتیل آمین است که با نسبت مولی برابر با پریندوپریل در نمونه وجود دارد. این گونه به دلیل سبک تر بودن، با وجود ورود هم زمان با پریندوپریل به محل تزریق، پیش از پریندوپریل با گاز حامل به ناحیه یونش رسیده و یونیده شده است. این ادعا با نتیجه های مطالعات پایداری گرمایی پریندوپریل اربومین نیز تایید می شود. پایداری گرمایی پریندوپریل - ترشیوبوتیل آمین دی هیدرات<sup>۱</sup> در هوا توسط بودا<sup>۲</sup> و همکارانش بررسی شد  $[39]$ . نتیجه های تجزیه گرمایی (TG) به وجود آمده از این پژوهش نشان داد که در گستره دمایی  $125$  تا  $170^{\circ}\text{C}$  گروه ترشیوبوتیل آمین (اربومین) از پریندوپریل جدا می شود.

طیف تحرک یونی پریندوپریل با اعمال شوک گرمایی در دمای  $400^{\circ}\text{C}$

نمونه پریندوپریل اربومین پیش از تزریق به دستگاه با یک روش ساده تحت شوک گرمایی قرار گرفت. به این منظور ابتدا دمای کاوند تزریق تا  $400^{\circ}\text{C}$  بالا برده شد و بی درنگ در تماس با نمونه جامد قرار گرفت و سپس به محل تزریق وارد شد. در این روش تزریق، دست کم بخشی از نمونه پیش از ورود به محفظه تزریق به طور آبی در معرض گرمای بالا قرار می گیرد. طیف تحرک یونی به دست آمده از این روش تزریق با یون واکنشگر آمونیم در شکل ۶-ب نمایش داده شده است.

1. Perindopril tert-butylamine dihydrate

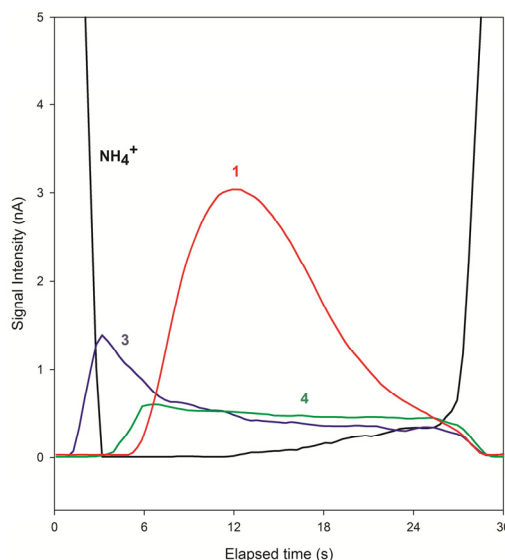
2. Buda et al.

آشکار شده و ناپدید می‌شود. در حالتی که نمونه پیش از تزریق تحت شوک گرمایی در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  قرار می‌گیرد، پیک شماره ۱ با اندکی تأخیر پس از پیک‌های شماره ۳ و ۴ آشکار می‌شود. همچنین، در این حالت پیک شماره ۱ طول عمر خیلی زیادی نیز دارد.

از این مشاهده‌ها می‌توان نتیجه گرفت که گونه سازنده پیک شماره ۱ در روش اعمال شوک گرمایی در دمای  $400^{\circ}\text{C}$ ، بر خلاف حالت پیشین در ناحیه یونش طیف‌سنج و از شکستن شدن گونه یونی سازنده پیک شماره ۴ به وجود آمده است. پیک شماره ۴ که در زمان رانش بالاتری از پیک شماره ۳ ( $\text{MH}^+$ ) آشکار شده، به‌طور قطع مربوط به یک گونه یونی است که از پیوند یک قطعه به مولکول مادر به وجود آمده است. محتمل‌ترین قطعه برای این مورد ترشیوبوتیل‌آمین است. همان‌طور که در مقدمه بیان شد، کربوکسیلیک اسیدها و آمین‌ها قابلیت واکنش تولید آمید را در دمای بالا با حذف یک مولکول آب دارند. بنابراین، می‌توان پیک شماره ۴ را به آمید به‌وجود آمده از واکنش پریندوپریل با ترشیوبوتیل‌آمین نسبت داد که در اثر گرما در نوک کاوند تزریق تولید شده و با ورود به ناحیه یونش دستگاه، پس از دریافت پروتون، گونه یونی با جرم واقعی  $424/5$  را تولید کرده است. در ادامه برای تایید این ادعا جرم گونه‌های سازنده پیک‌ها در طیف تحرک یونی پریندوپریل اربومین پیش‌بینی شد.

تخمین جرم گونه‌های سازنده پیک‌ها در طیف تحرک یونی برای تخمین جرم گونه‌های سازنده پیک‌ها در طیف تحرک یونی پریندوپریل اربومین، روش دومرجعی در نرم افزار VisIMS بکار گرفته شد. به این منظور، پیک‌های شماره ۱ و ۳ به عنوان مرجع انتخاب شدند. جرم  $74$  معادل جرم گونه ترشیوبوتیل‌آمین پروتونه شده به پیک شماره ۱ نسبت داده شد. جرم  $369/5$  واحد برای پیک شماره ۳ در نظر گرفته شد که

تحرک یونی در همه آزمون‌های این پژوهش  $200^{\circ}\text{C}$  بوده است، نسبت‌دادن پیک شماره ۴ به گونه یونی خوشه منطقی به نظر نمی‌رسد. برای بررسی دقیق‌تر، تحول زمانی پیک‌ها در طیف تحرک یونی شکل ۶-ب در شکل ۷ ارایه شده است.



شکل ۷ تحول زمانی پیک‌های آشکار شده در طیف تحرک یونی پریندوپریل اربومین با اعمال شوک گرمایی در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  پیش از تزریق

با تزریق نمونه، نخستین پیک یون فرآورده آشکار شده در طیف تحرک یونی، پیک شماره ۳ است و با ۳ ثانیه تأخیر پیک شماره ۴ آشکار شده است. پیک شماره ۱ در ثانیه ۶ پس از تزریق نمونه آشکار شده و با افزایش شدت آن، افزایش شدت پیک شماره ۴ متوقف شده است. یک تفاوت قابل مشاهده در حالت اعمال شوک گرمایی به نمونه نسبت به دمای پایین‌تر، در زمان پیدایش و طول عمر پیک شماره ۱ است. در حالتی که نمونه در محفظه تزریق در دمای حدود  $200^{\circ}\text{C}$  گرمادهی می‌شود (شکل ۵)، پیک شماره ۱ پیش از آشکار شدن پیک پریندوپریل پروتونه شده (پیک شماره ۳)

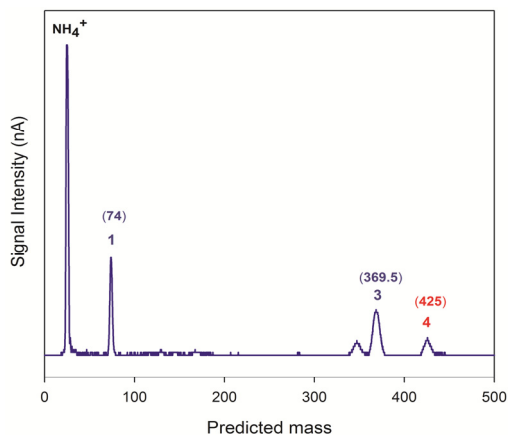
### نتیجه‌گیری

از ابتدای پیدایش شیمی آلی، روش‌های متفاوتی برای تشکیل پیوند آمیدی ارائه شده است. اما با توجه به اهمیت پیوند آمیدی در علوم دارویی و زیستی، معرفی روش‌های نوآورانه برای تشکیل این نوع پیوند هنوز مورد توجه پژوهشگران است. در این پژوهش، تشکیل پیوند آمیدی از واکنش مستقیم و بدون حلال بین پریندوپریل و ترشیوبوتیل‌آمین با اعمال شوک گرمایی در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  به اثبات رسید. طیف‌سنج تحرک یونی به‌عنوان یک روش تجزیه ارزان و سریع برای شناسایی بی‌درنگ فرآورده‌های واکنش بالا معرفی شد. نتایج این پژوهش نشان داد که با بررسی تغییر شدت پیک‌ها در طیف‌های تحرک یونی یک نمونه شیمیایی می‌توان در مورد ماهیت گونه‌های یونی ایجاد کننده پیک‌ها اظهار نظر کرد. قابلیت روش دو مرجعی برای اجرای معادله ارتباط جرم به تحرک یونی، به‌منظور پیش‌بینی جرم گونه‌های یونی ایجادکننده پیک‌ها در طیف تحرک یونی به اثبات رسید.

### سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه زنجان و همچنین، آقای دکتر بهمن فرجمند در اجرای پروژه قدردانی می‌کنند.

معادل جرم یک مولکول پریندوپریل پروتونه شده است. طیف جرمی حاصل در شکل ۸ نمایش داده شده است.



شکل ۸ طیف جرمی پیش‌بینی شده از روی طیف تحرک یونی پریندوپریل اربومین با به‌کارگیری روش دو مرجعی

همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، جرم ۴۲۵ برای پیک شماره ۴ پیش‌بینی شده است که معادل جرم ترکیب امید پروتونه‌شده به‌دست آمده از واکنش پریندوپریل و ترشیوبوتیل‌آمین با فرمول مولکولی  $[\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_4]\text{H}^+$  و جرم دقیق ۴۲۴٫۶ واحد است. بنابراین، از یک طرف تشکیل ترکیب امید از واکنش پریندوپریل و ترشیوبوتیل‌آمین با اعمال شوک گرمایی به اثبات می‌رسد و از طرف دیگر قابلیت روش دو مرجعی برای پیش‌بینی دقیق جرم گونه‌های سازنده طیف تحرک یونی تایید می‌شود.

### مراجع

- [1] Ghose, A.K.; Viswanadhan, V.N.; Wendoloski, J.J.; J. Comb. Chem. 1, 55-68, 1999.
- [2] Houlding, T.K.; Tchabanenko, K.; Rahman, M.T.; Rebrov, E.V.; Org. Biomol. Chem. 11, 4171-4177, 2013.
- [3] Gelens, E.; Smeets, L.; Sliedregt, L.A.; Van Steen, B.J.; Kruse, C.G.; Leurs, R.; Orru, R.; Tetrahedron let. 46, 3751-3754, 2005.
- [4] Wang, X.J., Yang, Q., Liu, F., You, Q.; Synth. Commun. 38, 1028-1035, 2008.
- [5] Lundberg, H.; Tinnis, F.; Adolffson, H.; Chem. Eur. J. 18, 3822-3826, 2012.



- [6] Deiana, C.; Sakhno, Y.; Fabbiani, M.; Pazzi, M.; Vincenti, M.; Martra, G.; *ChemCatChem*. 5, 2832-2834, 2013.
- [7] Lundberg, H.; Adolfsson, H.; *ACS Catal.* 5, 3271-3277, 2015.
- [8] Krause, T.; Baader, S.; Erb, B.; Gooßen, L.J.; *Nat. Commun.* 7, 11732, 2016.
- [9] Liu, Y.; Cherkasov, N.; Gao, P.; Fernández, J.; Lees, M.R.; Rebrov, E.V.; *J. Catal.* 355, 120-130, 2017.
- [10] Mirza-Aghayan, M.; Tavana, M.M.; Boukherroub, R.; *Ultrason. Sonochem.* 29, 371-379, 2016.
- [11] de Figueiredo, R.M.; Suppo, J.-S.; Campagne, J.-M.; *Chem. Rev.* 116, 12029-12122, 2016.
- [12] Goossen, L.J.; Ohlmann, D.M.; Lange, P.P.; *Synth.* 2009, 160-164, 2009.
- [13] Eiceman, G.A.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* 22, 471-490, 1991.
- [14] Bahrami, H.; Farrokhpour, H.; *Spectrochim. Acta A* 135, 646-651, 2015.
- [15] Forbes, T.P.; Lawrence, J.; Verkouteren, J.R.; Verkouteren, R.M.; *Analyst* 144, 6391-6403, 2019.
- [16] Zheng, X.; Wojcik, R.; Zhang, X.; Ibrahim, Y.M.; Burnum-Johnson, K.E.; Orton, D.J.; *Annu. Rev. Anal. Chem.* 10, 71-92, 2017.
- [17] Rearden, P.; Harrington, P.B.; *Anal. Chim. Acta* 545, 13-20, 2005.
- [18] Shahraki, H.; Tabrizchi, M.; Farrokhpour, H.; *J. Hazard. Mater.* 357, 1-9, 2018.
- [19] Hernández-Mesa, M.; Ropartz, D.; García-Campaña, A.M.; Rogniaux, H.; Dervilly-Pinel, G.; Le Bizec, B.; *Molecules* 24, E2706, 2019.
- [20] Bahrami, H.; Salehabadi, H.; *J. Mol. Struct.* 1083, 330-335, 2015.
- [21] Valadbeigi, Y.; Farrokhpour, H.; Rouholahnejad, F.; Tabrizchi, M.; *Int. J. Mass Spectrom.* 369, 105-111, 2014.
- [22] Jazan, E.; Tabrizchi, M.; *Chem. Phys.* 355, 37-42, 2009.
- [23] Baumbach, J.I.; Eiceman, G.A.; *Appl. spectrosc.* 53, 338A-355A, 1999.
- [24] Parker, E.; Aarons, L.; Rowland, M.; Resplandy, G.; *Eur. J. Pharm. Sci.* 26, 104-113, 2005.
- [25] Ferrari, R.; *Expert Rev. Cardiovasc. Ther.* 3, 15-29, 2005.
- [26] Hurst, M.; Jarvis, B.; *Drugs* 61, 867-896, 2001.
- [27] Fogari, R.; Pasotti, C.; Zoppi, A.; Corradi, L.; Mugellini, A.; Preti, P.; *J. Hypertens.* 22, S173, 2004.
- [28] Remko, M.; *Eur. J. Med. Chem.*, 44, 101-108, 2009.
- [29] Remko, M.; Bojarska, J.; Ježko, P.; Sieroń, L.; Olczak, A.; Maniukiewicz, W.; *J. Mol. Struct.* 997, 103-109, 2011.
- [30] Guharay, S.K.; Dwivedi, P.; Hill, H.H.; *IEEE Trans. Plasma Sci.* 36, 1458-1470, 2008.
- [31] Tabrizchi, M.; Khayamian, T.; Taj, N.; *Rev. Sci Instrum.* 71, 2321-2328, 2000.
- [32] Bahrami, H.; Farajmand, B.; Lakmehsari, M.S.; *Int. J. Mass Spectrom.* 430, 110-116, 2018.
- [33] Tozih, M.; Bahrami, H.; Farajmand, B.; Tabrizchi, M.; *Int. J. Mass Spectrom.* 448, 116272-116284, 2020.
- [34] Marlton, S.J.P.; McKinnon, B.I.; Ucur, B.; Maccarone, A.T.; Donald, W.A.; Blanksby S.J.; Trevitt, A.J.; *Faraday Discuss.* 217, 453-475, 2019.
- [35] Valadbeigi, Y.; Bayat, S.; Ilbeigi, V.; *Anal. Chem.* 92, 7924-7931, 2020.
- [36] Carroll, D.I.; Dzidic, I.; Stillwell, R.N.; Horning, E.C.; *Anal. Chem.* 47, 1956-1959, 1975.
- [37] Valadbeigi, Y.; Ilbeigi, V.; Michalczyk, B.; Sabo, M.; Matejcik, S.; *J. Phys. Chem. A* 123, 313-322, 2018.
- [38] Grützmacher, H.F.; Caltapanides, A.; *J. Am. Soc. Spectrom.* 5, 826-836, 1994.
- [39] Buda, V.; Andor, M.; Ledeti, A.; Ledeti, I.; Vlase, G.; Vlase, T.; Cristescu, C.; Voicu, M.; Suci, L.; Tomescu, M.; *Int. J. Mol. Sci.* 18, 164-179, 2017.
- [40] Ewing, R.G.; Eiceman, G.A.; Harden, C.S.; & Stone, J.A.; *Int. J. Mass Spectrom.* 255, 76-85, 2006.
- [41] Valadbeigi, Y.; Ilbeigi, V.; Mirsharifi, M.S.; *J. Mass Spectrom.* 55(10), e4586, 2020.
- [42] An, X.; Eiceman, G.A.; Räsänen, R.M.; Rodriguez, J.E.; Stone, J. A.; *J. Phys. Chem. A* 117, 6389-6401, 2013.

## حذف متیلن بلو در واکنشگاه ناپیوسته با نانوذره‌های کادمیم اکسید تهیه شده

کسری بهزاد<sup>۱\*</sup>، پریسا عطارزاده<sup>۲</sup> و آفرین بهرامی<sup>۳</sup>

۱. استادیار گروه فیزیک، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۳. استادیار گروه فیزیک، واحد اسلامشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اسلامشهر، ایران

دریافت: آذر ۹۸ بازنگری: اردیبهشت ۹۹ پذیرش: خرداد ۹۹

### چکیده

در این پژوهش، نانوذره‌های CdO با روش کاهش شیمیایی در شش دمای متفاوت تهیه شده‌اند. به دلیل تغییر دمای کلسینه‌شدن، نانوذره‌های CdO در شش اندازه متفاوت تهیه شده‌اند. ویژگی‌های ساختاری و نوری نانوذره‌ها با پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) بررسی شده‌اند. برپایه تجزیه‌های انجام‌شده، نانوذره‌های کادمیم اکسید دارای ساختار مکعبی بوده و میانگین اندازه ذره‌ها ۲۷ الی ۶۰ نانومتر محاسبه شده است. برای بررسی رفتار فوتوکاتالیستی نانوذره‌ها، تخریب رنگ و رنگبری متیلن بلو در حضور نانوذره‌های کادمیم اکسید تحت تابش فرابنفش به صورت تابعی از زمان با pH های متفاوت در یک واکنشگاه ناپیوسته بررسی شده است. بررسی طیف‌های جذب نوری مرئی-فرابنفش نشان داد که میزان جذب نوری محلول در معرض پرتو فرابنفش به صورت تابعی از زمان کاهش یافته است. واکنش فوتوکاتالیستی نشان داد که تخریب رنگ و نرخ رنگ‌بری با افزایش سطح pH شتاب می‌گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** نانوذره‌های کادمیم اکسید، متیلن بلو، واکنشگاه ناپیوسته، حذف رنگ، فرابنفش

### مقدمه

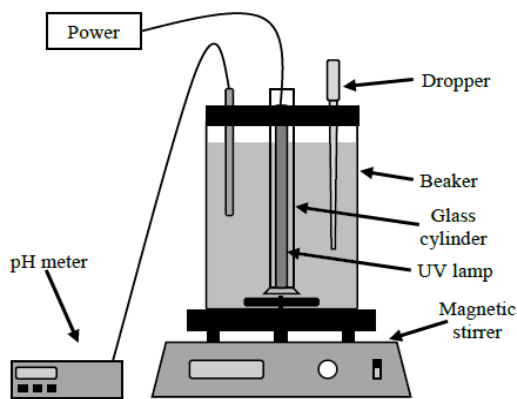
غیراستوکیومتری، کاربردهای فراوانی در ساخت حسگر [۲]، فوتودیود، آشکارساز فروسرخ [۳] و الکتروود باتری‌های قوی [۴] دارد. به دلیل رسانش الکتریکی بالا و جذب اپتیکی کم در ناحیه مرئی، نانوذره‌های کادمیم اکسید قابلیت بالایی برای استفاده در سلول‌های خورشیدی [۵]، نمایشگرها و دیودهای نوری آلی (OLED) [۶] دارند. نانوذره‌های اکسید کادمیم به روش‌های متفاوتی مانند سل-ژل [۷]، کندو سوز لیزری [۸]،

نانوذره‌ها، نسبت سطح به حجم و انرژی سطح بالایی دارند. نانوذره‌های نیم‌رسانا به دلیل ویژگی اپتیکی و الکتریکی بی‌همتا، موضوع پژوهش‌های فراوانی در سال‌های اخیر بوده‌اند. کادمیم اکسید یکی از نیم‌رساناهای نوع n گروه II-VI با ساختار مکعبی است که شکاف انرژی مستقیم در حدود ۲/۵ الکترون ولت دارد [۱]. کادمیم اکسید با ترکیب

تخریب متیلن‌بلو با نانوذره تهیه‌شده کادمیم اکسید در محیط‌هایی با pH های متفاوت انجام شده است.

### مواد و روش‌ها

در فرایند تهیه نانوذره‌های کادمیم اکسید و بررسی اثر فوتوکاتالیستی آن از کادمیم نیترات به‌عنوان نمک کادمیم، اتیلن گلايکول به‌عنوان حلال و سدیم هیدروکسید به‌عنوان کاهنده و از کوره لوله‌ای برای کلسینه‌کردن در مرحله تهیه نانوذره‌ها استفاده شده است. در بررسی اثر فوتوکاتالیستی، از واکنشگاه ناپیوسته متیلن‌بلو به‌عنوان رنگ، سولفوریک اسید به‌عنوان عامل اسیدی و سدیم هیدروکسید به‌عنوان عامل قلیایی استفاده شده است. در این پژوهش، برای تهیه نانوذره‌های CdO از روش تهیه شیمیایی استفاده.



شکل ۱ واکنشگاه ناپیوسته مورد استفاده برای بررسی ویژگی فوتوکاتالیستی نانوذره‌های کادمیم اکسید

در این روش، ابتدا محلول یک مولار کادمیم نیترات در اتیلن گلايکول تهیه شد سپس با همزن مغناطیسی به مدت نود دقیقه هم‌زده شد. در پایان مرحله هم‌زدن، محلول ده دقیقه تحت گاز آرگون قرار گرفت تا اکسیژن آن خارج شود.

لایه نشانی بخارشیمیایی، کاهش شیمیایی [۹] و ریزنامیزه [۱۰] تهیه شده‌اند. یکی از کاربردهای مهم نانوذره‌ها حذف آلاینده‌های رنگی است که در پساب کارخانه‌ها یافت می‌شود [۱۱ تا ۱۳]. در این فرایند مولکول‌های رنگ که ساختار آلی دارند، شکسته شده و به موادی تبدیل می‌شوند که ویژگی آلاینده‌گی ندارند [۱۴ و ۱۵]. یکی از مهم‌ترین رنگ‌های موجود در پساب کارخانه‌های صنعتی متیلن‌بلو است که در مورد حذف این آلاینده با به‌کارگیری از نانوذره‌ها در سال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی انجام شده است [۱۶ تا ۱۸]. در یکی از پژوهش‌ها از نانوجندساز کادمیم اکسید و گرافن اکسید در مجاور لامپ فرابنفش استفاده شده که موجب تخریب حدود هشتاد درصد از متیلن‌بلو شده است [۱۹]. پژوهشی دیگر در سال ۲۰۱۷ که با نانومیله کادمیم اکسید برای تخریب متیلن‌بلو در مجاور لامپ فرابنفش انجام شده، موید تخریب پنجاه و پنج درصدی آن است [۲۰]. یکی از محدود پژوهش‌های در مورد تخریب متیلن‌بلو با نانوذره کادمیم اکسید تنها که در محیط خنثی انجام شده، میزان تخریب را حداکثر هفتاد و یک درصد پس از پنج ساعت، اعلام شده است [۲۱].

در این پژوهش نانوذره‌های کادمیم اکسید با روش شیمیایی تهیه و در دماهای متفاوت کلسینه شده، سپس اثر فوتوکاتالیستی نانوذره‌ها در حضور نور فرابنفش و متیلن‌بلو در یک واکنشگاه ناپیوسته<sup>۲</sup> بررسی شده است. با هدف بررسی اثر pH محیط بر فرایند فوتوکاتالیستی، این فرایند در سه محیط خنثی، اسیدی و قلیایی انجام و نتیجه‌های آن‌ها گزارش شده است. در اکثر پژوهش‌های نمایه‌شده، از نانوجندسازها و یا ترکیب‌های کادمیم اکسید برای تخریب متیلن‌بلو در محیط خنثی استفاده شده ولی در این پژوهش

1. Microemulsion

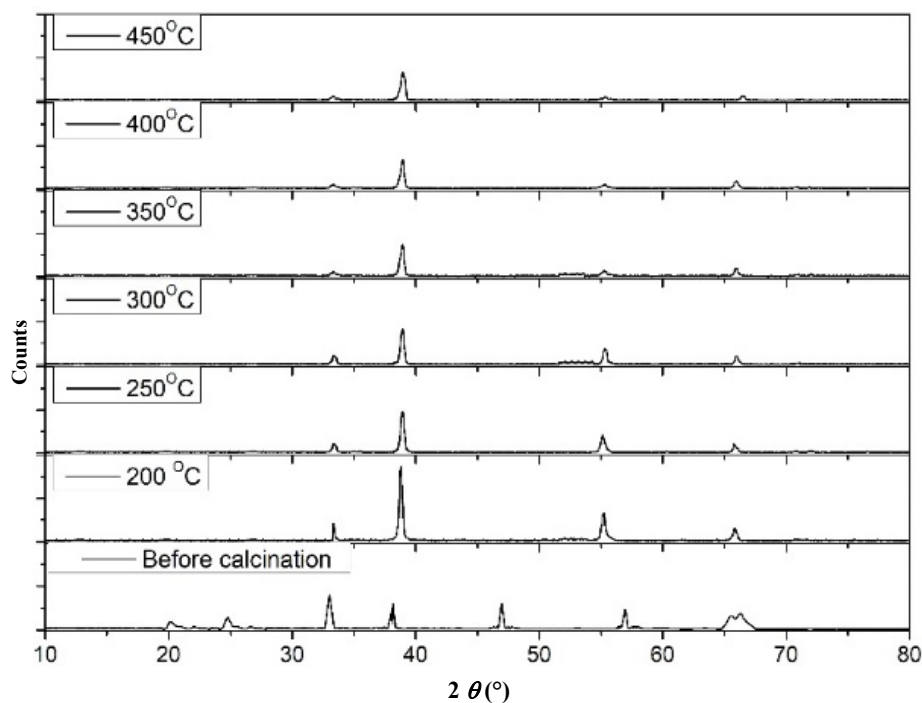
2. Batch reactor

متر و قطره چکان برای نمونه برداری قرارداد شده است. برای محافظت در برابر نور فرابنفش، دورتادور واکنشگاه با فویل آلومینیمی پوشانده شده و مجموعه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. ترکیب نانوذره کادمیم اکسید، متیلن بلو و آب مقطر در واکنشگاه ناپیوسته قرار گرفت و پس از روشن شدن لامپ فرابنفش و آغاز فرایند تخریب رنگ، هر پانزده دقیقه یک بار نمونه‌ای از داخل واکنشگاه، با طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش بررسی و نمودار جذب ثبت شد. این فرایند در pH های خنثی، اسیدی و بازی تکرار شد.

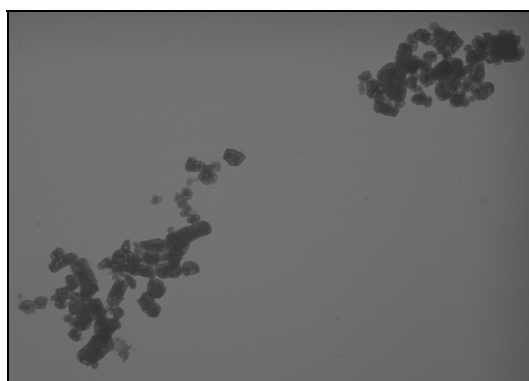
### نتیجه‌ها و بحث

با هدف مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها در فرایند تهیه و کلسینه‌شدن نانوذره‌ها، نمونه‌ها با دستگاه پراش پرتو ایکس بررسی شدند. همچنین، اندازه ذره‌ها با رابطه دبی شر تعیین شدند [۲۲]. شکل الگوهای پراش پرتو X نمونه‌ها پیش و پس از کلسینه‌شدن در شش دمای متفاوت را نشان می‌دهد. این شکل نشانگر تغییر واضح ساختار نمونه‌ها پس از کلسینه‌شدن در دماهای متفاوت و ایجاد نانوذره کادمیم اکسید است. پیک اصلی CdO در تمام الگوها پس از کلسینه‌شدن آشکار شده است. عرض میانه پیک‌های شاخص در الگوی XRD نمونه کلسینه‌شده در دمای ۲۰۰°C نسبت به نمونه‌های کلسینه‌شده در دماهای بالاتر کمتر است که نشانگر دستیابی به بلورینگی بهتر در دمای پایین‌تر است.

در مرحله بعد محلول ساخته‌شده با محلول دو نرمال سدیم هیدروکسید کاهش یافت. در این مرحله محلول سدیم هیدروکسید قطره‌قطره به محلول نمک کادمیم در حال هم‌زدن، افزوده شد. پس از این مرحله، محلول به مدت یک ساعت هم‌زده شد تا به‌طور کامل یکنواخت شود. در مرحله بعد، رسوب محلول با قیف بوختر جدا و با آب مقطر در چند مرحله شسته شد. ماده باقی‌مانده بر کاغذ صافی در آون با دمای ۸۰°C به مدت پنج ساعت قرار گرفت، تا به‌طور کامل خشک شود. پس از این مرحله، پودر به‌دست آمده به هفت قسمت مساوی تقسیم شد. بوته‌های چینی پس از تمیزشدن با الکل و استون و شستشو با آب مقطر با پودر خشک‌شده پر شدند و شش بوته حاوی پودر به صورت مجزا درون کوره لوله‌ای به مدت پنج ساعت در شش دمای متفاوت ۲۰۰°C، ۲۵۰°C، ۳۰۰°C، ۳۵۰°C و ۴۰۰°C قرار گرفتند تا مرحله کلسینه‌کردن مواد انجام پذیرد. یک قسمت از پودر نیز برای انجام تجزیه‌های مقایسه‌ای استفاده شد. ویژگی فوتوکاتالیستی نانوذره‌ها در واکنشگاهی ناپیوسته که در نمایش داده‌شده، بررسی شد. این واکنشگاه شامل یک بشر ۱۰۰۰ میلی‌لیتر است که درپوشی از اسفنج فشرده دارد. لامپ فرابنفش میله‌ای درون یک استوانه مدرج قرار گرفته و در وسط با فاصله اندکی از کف بشر معلق می‌شود تا امکان چرخش مگنت همزن در زیر استوانه مدرج میسر شود. بر روی درپوش بشر سوراخ‌هایی برای قرارگیری الکتروود pH

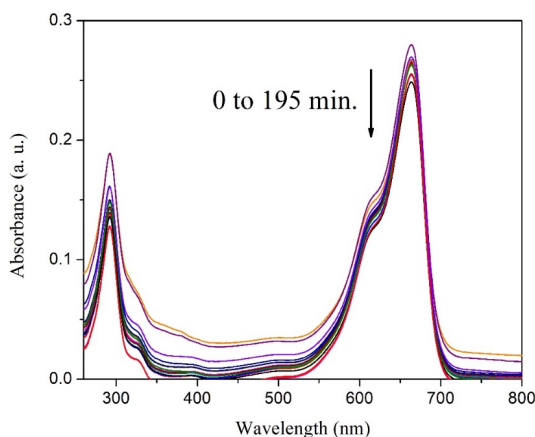


شکل ۲ الگوی XRD نمونه‌ها پیش و بعد از کلسینه‌شدن در دماهای متفاوت

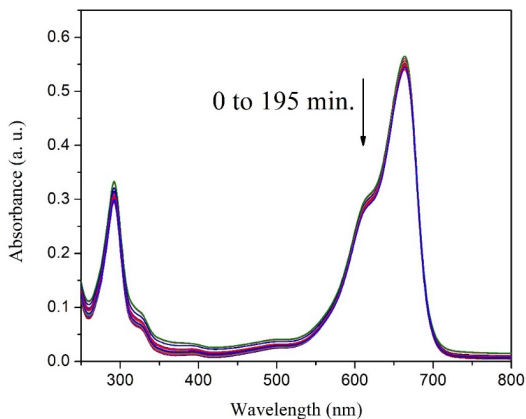


شکل ۱ تصویر TEM از نانوذره‌های CdO کلسینه‌شده در دمای ۲۵۰°C  
Mag: 30000 X  
100 nm

برای مشاهده نانوذره‌ها و همچنین، مقایسه اندازه ذره‌ها، نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شدند. یکی از تصاویر گرفته شده از نانوذره کلسینه‌شده در دمای ۲۵۰ °C در نمایش داده شده است. این تصویر نشانگر توزیع ذره‌ها با اندازه‌های به تقریب یکسان در بزرگمایی ۳۰ هزار برابر است. بررسی اندازه ذره‌ها نشانگر این است که اندازه ذره‌های کلسینه‌شده در ۲۰۰ °C حدود ۴۰ نانومتر است. مقایسه اندازه ذرات محاسبه‌شده با روش دبی شرر و میکروسکوپ الکترونی عبوری نشانگر تغییر اندازه ذره‌ها بین ۲۷ الی ۶۰ نانومتر است که با افزایش دما اندازه ذره‌ها نیز افزایش یافته است.

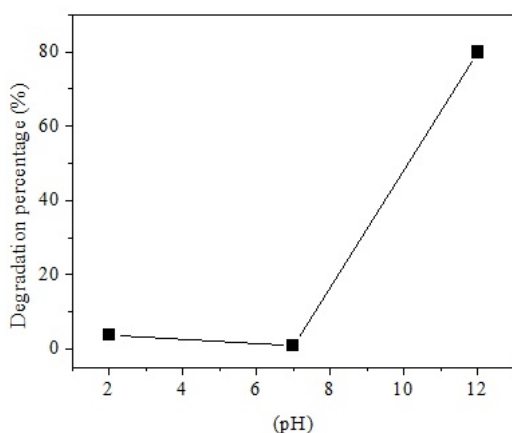


شکل ۴ طیف جذبی برای محلول اسیدی در فرایند تخریب با نانوذره های CdO کلسینه شده در دمای ۲۰۰ °C

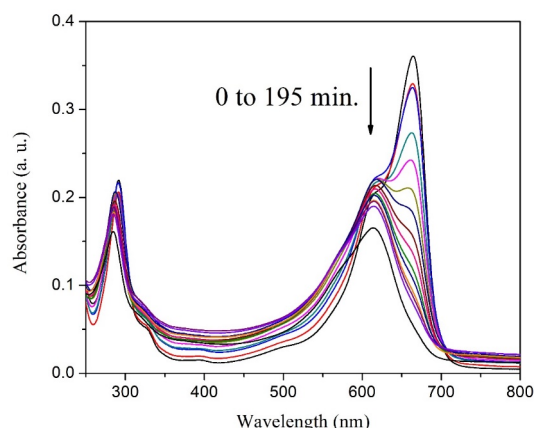


شکل ۲ طیف جذبی برای محلول خنثی در فرایند تخریب با نانوذره های CdO کلسینه شده در دمای ۲۰۰ °C

پس از تایید ویژگی ساختاری نانوذره های CdO با پراش پرتو ایکس و تصاویر TEM و اطمینان از تشکیل نانوذرات ذره های کادمیم اکسید، ویژگی های فوتوکاتالیستی نانوذرات تهیه شده در دمای ۲۰۰ °C که برپایه نتایج XRD بلورینگی بهتری داشت، مورد بررسی قرار گرفت. نانوذره مورد نظر با متیلن بلو و آب در واکنشگاه ناپیوسته مخلوط شد و تحت تاثیر نور فرابنفش قرار گرفت. این آزمایش سه بار در pH های متفاوت تکرار شد. pH محلول با افزودن عوامل مناسب در مقادیر ۲، ۷ و ۱۲ ثابت شدند. در هر آزمایش، طیف جذبی هر ۱۵ دقیقه یک بار اندازه گیری شد. شکل ۳ تاشکل ۳ تغییرات جذبی طیف UV-Vis محلول های شامل نانوذره های CdO در محیط های اسیدی (pH=۲)، خنثی (pH=۷) و قلیایی (pH=۱۲) را در مدت ۱۹۵ دقیقه نشان می دهد. در هر سه حالت مقدار جذب نوری محلول ها به صورت تابعی از زمان کاهش می یابد. تخریب رنگ محلول پس از ۱۹۵ دقیقه تابش نور فرابنفش انجام شده است. مقایسه تخریب رنگ در pH های متفاوت حاکی از آن است که تغییر مقدار pH از حالت خنثی موجب افزایش سرعت واکنش تخریب رنگ شده است. در مقایسه بین محلول اسیدی و قلیایی، بازده رنگبری و تخریب رنگ با افزایش pH و قرارگیری در حالت قلیایی به شدت افزایش یافته، که تاییدکننده نتایج ارایه شده در دیگر گزارش ها است [۲۳]. مقادیر بالاتر pH تراکم یون های هیدروکسیل بیشتری را برای واکنش با حفره ها و تشکیل رادیکال های هیدروکسیل فراهم می کند. بنابراین، این رادیکال ها موجب افزایش نرخ رنگبری و تخریب رنگ می شوند [۲۴].



شکل ۴ درصد حذف متیلن بلو در مجاور آب، نانوذره‌های کادمیم اکسید و تابش پرتو فرابنفش در واکنشگاه ناپیوسته برای محیط‌های با pH متفاوت



شکل ۳ طیف جذبی برای محلول قلیایی در فرایند تخریب با نانوذره‌های CdO کلسینه‌شده در دمای ۲۰۰ °C

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش روش کاهش شیمیایی برای تهیه نانوذره‌های کادمیم اکسید با موفقیت انجام شده است. آنالیزهای ساختاری نشانگر تشکیل نانوذره‌های CdO در اندازه ۲۷ الی ۶۰ نانومتر هستند. واکنش تخریب رنگ با استفاده از نانوذره‌های CdO، متیلن بلو و آب حین تابش پرتو فرابنفش در یک واکنشگاه ناپیوسته و در سه pH متفاوت انجام شده است. جذب نوری محلول هر ۱۵ دقیقه یک بار و تا ۱۹۵ دقیقه با طیف‌سنجی مرئی فرابنفش اندازه‌گیری شده است. طیف‌سنجی نشان می‌دهد که جذب نوری به صورت تابعی از زمان کاهش می‌یابد که نشانگر تخریب ساختار متیلن بلو است. این نتایج نشان می‌دهند که آهنگ تخریب رنگ و رنگبری با افزایش مقدار pH افزایش قابل توجهی از خود نشان می‌دهد و تا رقم هشتاد درصد می‌رسد.

نتیجه طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش برای ترکیب نانوذره‌های کادمیم اکسید، متیلن بلو و آب در مجاور پرتو فرابنفش، نشانگر تخریب رنگ و رنگ‌زدایی است که آهنگ این فرایند در محلول قلیایی افزایش قابل توجهی از خود نشان می‌دهد. درصد حذف متیلن بلو در پایان زمان ۱۹۵ دقیقه برای محیط‌های متفاوت با pH اسیدی، خنثی و قلیایی در شکل ۴ نشان داده شده است. این نتیجه تایید می‌کند که نرخ رنگ‌زدایی با تغییر مقدار pH قابل تغییر یا تنظیم است. همچنین، مقدار تخریب متیلن بلو در محیط قلیایی تا حدود هشتاد درصد افزایش می‌یابد که در مقایسه با مقادیر اعلامی در مقالات، درصد قابل توجهی است.

### مراجع

- [1] Permana, Y.; Yulizar, Y.; IOP conference series: Materials science and engineering, IOP Publishing, Bali - Indonesia, 2017.  
 [2] Pahlavan, A.; Karimi-Maleh, H.; Karimi, F.; Amiri, M.A.; Khoshnama, Z.; Shahmiri,

- M.R.; Keyvanfard, M.; Materials Science and Engineering: C, 45, 210-215, 2014.  
 [3] Ravikumar, M.; Ganesh, V.; Shkir M.; Chandramohan, R.; Kumar K.D.A.;

- Valanarasu, S.; Kathalingam, A.; Alfaify, S.; J. Mol. Struct. 1160, 311-318, 2018.
- [4] Moreira, T.; Santana, I.; Moura, M.; Ferreira, S.; Lelis, M.; Freitas, M.; Materials Chemistry and Physics 195, 19-27, 2017.
- [5] Mohanraj, K.; Balasubramanian D.; Chandrasekaran J.; J. Alloy Compd. 779, 775-762, 2019.
- [6] Vidyasagar, C.; Flores, B.M.; Jiménez-Pérez, V.; Gurubasavaraj, P.; Materials Today Chemistry 11, 133-155, 2019.
- [7] Rajput, J.K.; Pathak, T.K.; Kumar, V.; Kumar, M.; Purohit, L.P.; Surfaces and Interfaces 6, 11-17, 2017.
- [8] Mwafy, E.A.; Mostafa, A.M.; Optics & Laser Technology 111, 249-254, 2019.
- [9] Shit, S.; Layek, A.; J Mater Sci-Mater El, 27, 3435-3442, 2016.
- [10] Khalili, E.; Hassanzadeh-Tabrizi, S.A.; Journal of Sol-Gel Science and Technology, 81, 475-482, 2017.
- [11] Maiti, M.; Sarkar, M.; Xu, S.; Das, S.; Adak, D.; Maiti, S.; Environmental Progress & Sustainable Energy, 38, S15-S23, 2019.
- [12] Vasantharaj, S.; Sathiyavimal, S.; Saravanan, M.; Senthilkumar, P.; Gnanasekaran, K.; Shanmugavel, M.; Manikandan, E.; Pugazhendhi, A.; Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 191, 143-149, 2019.
- [13] Li, Q.; Zhao, T.; Li, M.; Li, W.; Yang, B.; Qin, D.; Lv, K.; Wang, X.; Wu, L.; Wu, X.; Applied Catalysis B: Environmental; 249, 1-8, 2019.
- [14] Kush, P.; Deori, K.; Kumar, A.; Deka, S.; Journal of Materials Chemistry A, 3, 8098-8106, 2015.
- [15] da Silva, G.T.; Carvalho, K.T.; Lopes, O.F.; Gomes, E.S.; Malagutti, A.R.; Mastelaro, V.R.; Ribeiro, C.; Mourão, H.A.; ChemCatChem 9, 3795-3804, 2017.
- [16] Varmazyar, A.; Sedaghat, S.; Khalaj, M.; RSC Advances, 7, 37214-37219, 2017.
- [17] Satdeve, N.; Ugwekar, R.; Bhanvase, B.; Journal of Molecular Liquids 291, 111313, 2019.
- [18] Bishnoi, S.; Kumar, A.; Selvaraj, R.; Mater. Res. Bull. 97, 121-127, 2018.
- [19] Kumar, S.; Ojha, A.K.; Walkenfort, B.; Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 159, 111-119, 2016.
- [20] Kumar, S.; Ahmed, B.; Ojha, A.K.; Das, J.; Kumar, A.; Mater. Res. Bull. 90, 224-231, 2017.
- [21] Jeejamol, D.; Raj, A.M.E.; Jayakumari, K.; Ravidhas, C.; Asian J. Chem. 9, 66-73, 2017.
- [22] Bhargava, R.; Khan, S.; Ansari, M.M.N.; Ahmad, N.; Materials Today: Proceedings, 5, 17636-17640, 2018.
- [23] Sushma, C.; Kumar, S.G.; Chemical Papers 71, 2023-2042, 2017.
- [24] Anwar, H.; Rana, B.; Javed, Y.; Mustafa, G.; Ahmad, M.R.; Jamil, Y.; Akhtar, H.; Russian Journal of Applied Chemistry 91, 143-149, 2018.



## تهیه و شناسایی نانوکاتالیست کبالت-منگنز-سریم برای به کارگیری در فرایند فیشر-تروپش و بررسی تاثیر شرایط عملیاتی بر فعالیت آن

حسام‌الدین هاشم‌زهی<sup>۱\*</sup>، علی‌اکبر میرزایی<sup>۲\*</sup> و امین بهزادمهر<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی دکتری شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۲. استاد شیمی فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۳. استاد مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

دریافت: فروردین ۹۹ بازنگری: شهریور ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

### چکیده

یکی از مهم‌ترین فرایندها در صنعت پتروشیمی فرایند فیشر-تروپش (FTS) است. در این فرایند، گاز سنتز که به‌طور عمده شامل گازهای  $H_2$  و  $CO$  است به مخلوطی از هیدروکربن‌ها تبدیل می‌شود. بخش مهم و تعیین‌کننده در این فرایند، کاتالیست است. در این پژوهش، کاتالیست سه فلزی کبالت-منگنز-سریم بر پایه آلومینا ( $Al_2O_3$ ) با روش تلقیح مرطوب ساخته شد. شناسایی کاتالیست با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) انجام شد. همچنین، مساحت سطح کاتالیست با روش BET اندازه‌گیری شد. کاتالیست ساخته‌شده به‌منظور انجام فرایند فیشر-تروپش در ریزواکنشگاه بستر ثابت آزمایشگاهی به‌کارگرفته شد و اثر عامل‌های عملیاتی مانند دما، فشار و نسبت خوراک بر گزینش‌پذیری و فعالیت کاتالیست بررسی شد. با توجه به نتایج، دمای  $300^\circ C$ ، فشار ۱ اتمسفر و نسبت مولی خوراک  $H_2/CO$  برابر با ۱/۱، به عنوان شرایط عملیاتی بهینه کاتالیست انتخاب شد.

**واژه‌های کلیدی:** دما، فشار، نسبت خوراک بهینه، کاتالیست کبالت-منگنز-سریم، فرایند فیشر-تروپش

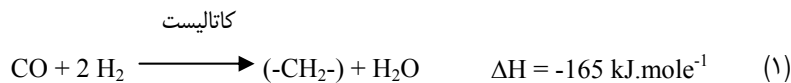
### مقدمه

ترکیب‌های اکسیژن‌دار تبدیل می‌شود [۱]. نخستین پژوهش‌ها برای تهیه هیدروکربن‌هایی مانند پارافین‌ها و اولفین‌ها از گازسنتز در سال ۱۹۲۵ توسط فرانس فیشر و هانس تروپش در آلمان صورت گرفت. آن‌ها از کاتالیست‌های نیکل، آهن و کبالت در دمای حدود  $150^\circ C$  تا  $250^\circ C$  و فشار

سنتز فیشر-تروپش ( $FTS^1$ ) نوعی فرایند بسپارش است که در آن گازسنتز (مخلوطی از گازهای  $CO$  و  $H_2$ ) به گستره وسیعی از هیدروکربن‌هایی با تعداد کربن متفاوت ( $C_1-C_5^+$ ) و

1. Fischer-Tropsch synthesis (FTS)

در کنار سوخت‌ها، فراورده با ارزش دیگری از طریق فرایند FTS همراه با فرایندهای افزایش میزان به دست می‌آید. بیشتر فراورده‌های فرایند FTS شامل سوخت‌های هیدروکربنی (مانند بنزین، سوخت دیزل و سوخت جت)، اولفین‌ها، موم‌ها، ترکیب‌های اکسیژن‌دار (مانند الکل‌ها) است [۴]. به‌طور ساده می‌توان سنتز فیش-تروپش را با معادله شیمیایی ۱ نشان داد که در آن -CH<sub>2</sub>- نشان‌دهنده یک قطعه از زنجیر است که بر کاتالیست‌های آهن، کبالت یا روتنیم منجر به تولید فراورده نهایی که در صورت عدم واکنش‌های ثانویه به‌طور عمده خطی هستند، می‌شود [۵]. واکنش کلی فرایند فیش-تروپس در زیر با معادله ۱ مشخص شده است.



کاتالیست فعالیت جابه‌جایی آب-گاز پایینی دارد. همچنین، از نظر مقاومت فیزیکی حتی از کاتالیست آهن بارگذاری شده بر پایه بهتر عمل می‌کند. کاتالیست‌های کبالت برای خوراکی که مبنای آن گاز طبیعی است و منظور تولید فراورده‌های میان تقطیر و فراورده‌ها با وزن مولکولی بالا باشد موفق هستند [۸]. کاتالیست‌های سربیم، جزء آن گروه از کاتالیست‌های فیش-تروپش هستند که به‌منظور تولید هیدروکربن‌هایی با جرم مولکولی بالاتر و تولید سوخت به‌کارگرفته می‌شوند به‌طوری که سوخت به‌دست آمده از کاتالیست سربیم می‌تواند با کاهش ناخالصی‌ها و خروجی‌هایی مانند NO<sub>x</sub>، سبب کاهش آلودگی شود [۹ و ۱۰]. کاتالیست‌های کبالت به‌طور عموم در گستره ۱۸۰ تا ۲۵۰ °C و کاتالیست‌های آهن در گستره ۲۵۰ تا ۳۰۰ °C تهیه می‌شوند [۱۱]. میزان افزایش فشار در یک دمای ثابت به مشکل‌های اقتصادی و مکانیکی و همچنین، به تمایل فلز کاتالیست برای تولید کربونیل محدود است. افزایش فشار به‌طور معمول موجب افزایش وزن مولکولی متوسط

یک اتمسفر استفاده کردند [۲]. کربن مونواکسید (CO) ورودی در تماس با کاتالیست ناهمگن جذب و تجزیه می‌شود و در طی هیدروژن‌دارشدن به مونومر متیلن (CH<sub>2</sub>) تبدیل می‌شود. تشکیل متیلن یک مرحله لازم در سنتز فیش-تروپش است. متیلن، نتیجه برهم‌کنش هیدروژن و کربن جذب‌شده بر سطح کاتالیست است که به دنبال جذب H<sub>2</sub> و CO رخ می‌دهد. اکسیژن با تشکیل H<sub>2</sub>O از سطح جدا می‌شود. مونومر CH<sub>2</sub> در سطح کاتالیست ناهمگن بسیار می‌شود و با پیوند به دیگر CH<sub>2</sub>ها هیدروکربن‌هایی با گستره وسیعی از تعداد کربن و گروه‌های عاملی دیگر را تولید می‌کند [۳]. سوخت‌های تولیدشده با فرایند FTS به علت آروماتیسیتی بسیار پایین و نبود گوگرد، کیفیت بالایی دارند.

در فرایند فیش تروپش کاتالیست‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است به‌طوری که نقش کاتالیست در یک فرایند شیمیایی که از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر است، افزایش سرعت رسیدن واکنش به حالت تعادل است بدون آنکه زمان زیادی مصرف شود. برخی از ویژگی کاتالیست، ویژگی تعیین‌کننده اصلی آن است که از آن میان می‌توان به فعالیت، انتخابگری و پایداری اشاره کرد. برخی دیگر، ویژگی‌های فرعی و مشخصات فنی آن است که آن را قابل‌استفاده در مقیاس صنعتی می‌کند. از ویژگی‌های این گروه می‌توان به قابلیت بازیابی، تکرارپذیری، ویژگی‌های ظاهری و قیمت مناسب اشاره کرد [۶]. اجزای فعال، قسمت اصلی و تاثیرگذار کاتالیست هستند. با شناخت صحیح از سازوکار واکنش می‌توان بهترین پایه و تقویت‌کننده را برای کاتالیست انتخاب کرد. فلزاتی مثل آهن، کبالت، نیکل و روتنیم فعال‌ترین کاتالیست‌ها برای واکنش فیش-تروپش هستند [۷]. کاتالیست‌های کبالت بیشترین فراورده و بالاترین طول عمر را دارند و به‌طور عمده آلکان‌های خطی را ایجاد می‌کنند. این

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال پانزدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۰

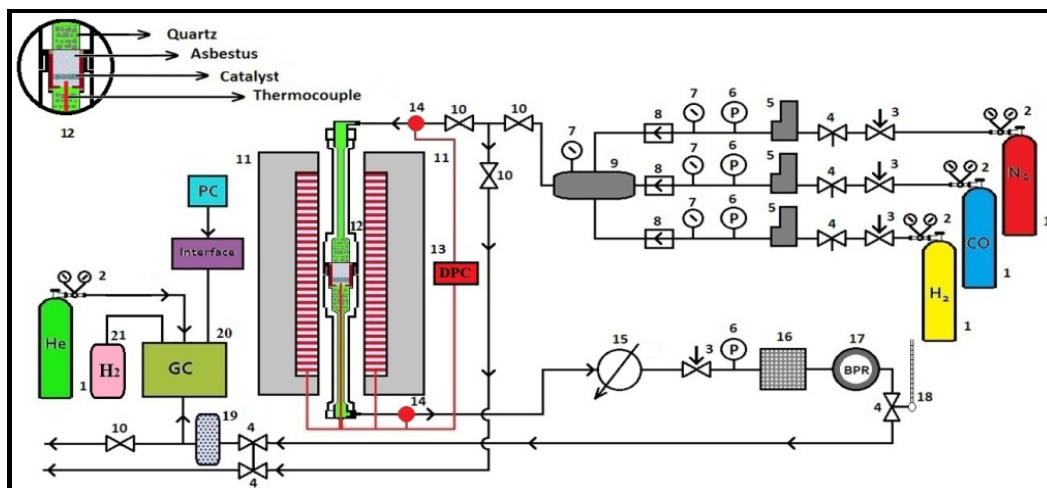
شرایط برای فعالیت کاتالیست است. حسام الدین و همکارانش [۱۹] بهینه‌سازی کاتالیست آهن- کبالت- سریم بر پایه سیلیکا را با روش تاگوچی مطالعه کردند. نتیجه‌های کار آن‌ها نشان داد که دمای  $350^{\circ}\text{C}$  و فشار ۳ بار و نسبت خوراک یک‌به‌یک بهترین عملکرد را برای کاتالیست در فرایند فیشر-تروپش داشت. از این رو، در این پژوهش کاتالیست کبالت-منگنز-سریم بر پایه آلومینا مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش، افزون بر فلزهای جدید از پایه کاتالیستی جدید نسبت به کارهای انجام‌شده پیشین استفاده شد. همچنین، کاتالیست طی چندین مرحله کلسینه‌شدن و تلقیح تهیه شد که موجب افزایش زمان عمردهی به‌منظور قرارگرفتن فاز فعال در منافذ پایه و دستیابی به درصد دقیق هر کدام از فلزها در کاتالیست و همچنین، انجام یک تلقیح کامل شد. شرایط بهینه عملیاتی فرایند فیشر-تروپش بر کاتالیست جدید تهیه‌شده کبالت-منگنز-سریم بر پایه آلومینا نیز به‌دست آمد.

### بخش تجربی

#### مواد و دستگاه‌ها

نمک‌های  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (مرک، ۹۹٫۹٪) و پودر آلومینا (Riedel-deHaen، مش ۴۰۰ (۳۰ میکرومتر))، برای انجام آزمون‌ها از ریزواکنشگاه بستر ثابت از جنس فولاد پادزنگ استفاده شد. برای شناسایی نمونه‌ها، دستگاه‌های XRD مدل D5000 ساخت شرکت BRUKER و میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل Lecia Cambridge S 360 ساخت شرکت Cambridge و برای اندازه‌گیری مساحت سطح نمونه‌ها با روش BET، دستگاه Quanta chrome مدل TPR Win v1.0 به‌کارگرفته شد. سامانه واکنشگاهی به‌کارگرفته‌شده برای بررسی فعالیت کاتالیستی نمونه در شکل ۱ نشان داده شده است.

فراورده‌ها، کاهش تولید متان، افزایش میزان درصد تبدیل<sup>۱</sup> و افزایش مدت بازیابی کاتالیست می‌شود. کاتالیست‌های کبالت و آهن که به‌طور عمده در گستره فشاری ۵ تا ۱۵ bar و ۱۰ تا ۴۰ bar مورد استفاده قرار می‌گیرند، از سایر کاتالیست‌ها نسبت به فشار حساس‌تر هستند [۱۲]. ترکیب گازسنتز ورودی نیز بر مسیر واکنش‌های سنتز فیشر- تروپش مؤثر است. این ترکیب هم بر سرعت واکنش‌ها و هم بر ترکیب فراورده‌ها اثرگذار است. نتیجه‌های به‌دست آمده از افزایش فشار جزئی هیدروژن به‌طور عمده شامل افزایش تولید متان، کاهش میانگین وزن مولکولی فراورده‌ها، کاهش تولید آلکان‌ها، افزایش سرعت فضایی و یا کاهش زمان اقامت که موجب کاهش مقدار تبدیل واکنش‌های جانبی خواهد شد، است [۱۱]. گزینش‌پذیری فراورده به‌طور پایه‌ای تحت تأثیر شرایط عملیاتی FTS در هر سامانه کاتالیستی است [۱۳] و [۱۴]. لیو و همکارانش [۱۵] عملکرد کاتالیست Fe-Mn را در واکنشگاه بررسی کردند. آن‌ها گزارش دادند که با افزایش دما، فشار و نسبت خوراک ( $\text{H}_2 / \text{CO}$ ) گزینش‌پذیری اتیلن کاهش می‌یابد. افزون‌براین، نسبت خوراک به‌نسبت بالا موجب تغییر در گزینش‌پذیری آلکن‌ها شد. ییتس و همکارانش اثرهای شرایط عملیاتی بر کاتالیست کبالت-آهن-مس-پتاسیم را مطالعه کردند. آن‌ها اعلام داشتند که افزایش سرعت فضایی یا کاهش نسبت خوراک موجب افزایش فراورده  $\text{C}_{10}^+$  می‌شود. فشار و دمای واکنشگاه تأثیر کمی در توزیع تعداد کربن نیز داشت. مشخص شد که اثرات سرعت فضایی و دما بر گزینش‌پذیری آلفا الفین در این کاتالیست به‌شدت به مقادیر آهن، مس و پتاسیم و طول زنجیره بستگی دارد [۱۶ و ۱۷]. زهدی و همکارانش [۱۸] تأثیر شرایط عملیاتی بر عملکرد کاتالیست کبالت-منگنز-سریم بر پایه سیلیکا را گزارش کردند. آن‌ها دریافتند که فشار ۲ بار دمای ۵۲۳ K و نسبت خوراک یک‌به‌یک، بهینه‌ترین



شکل ۱ طرحواره ریزواکنشگاه آزمایشگاهی به کارگرفته شده

روشن و با دور ثابت ۲۰ دور در دقیقه، فرایند تلقیح در مدت ۸ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  انجام شد. در مرحله بعد کاتالیست از بالن دستگاه خارج، صاف و در آون در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  خشک شد. در نهایت جامد خشک شده در دمای  $350^{\circ}\text{C}$  [۲۰] به مدت ۴ ساعت در جو آرگون با دبی ۳۰ میلی لیتر بر دقیقه کلیسینه شد. در این مرحله کاتالیست برای آزمون واکنشگاهی آماده شد.

#### روش آزمون کاتالیست در ریزواکنشگاه بستر ثابت

در هر مرحله به طور دقیق یک گرم کاتالیست در درون راکتور قرارداد شده. پیش از شروع آزمون، عمل کاهش کاتالیست‌ها، با بازکردن شیر مربوط به گاز هیدروژن و تنظیم دبی  $30\text{ ml/min}$  به مدت ۶ ساعت در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  انجام شد [۱۸]. سپس دمای کوره در دمای موردنظر برای انجام واکنش تنظیم و شیر گاز کربن مونوکسید باز و نسبت شدت جریان گازهای ورودی (خوراک) تنظیم شد. پس از گذشت زمان لازم، دستگاه سوانگاری گازی روشن شد. فرآورده‌های به‌دست آمده برای تعیین درصد تبدیل گاز کربن مونوکسید و

تهیه کاتالیست سه فلزی  $\text{Co-Mn-Ce}$  به روش

#### تلقیح مربوط

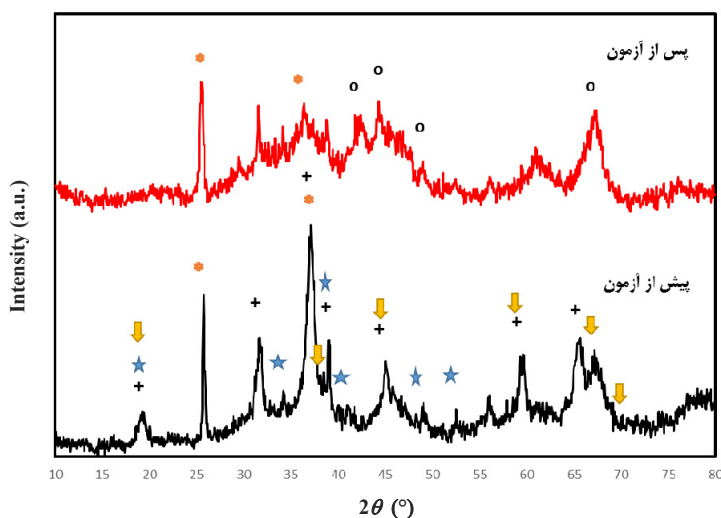
در این روش، از نمک کبالت (II) نیترات ۶ آبه  $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، نمک سربیم (III) نیترات ۶ آبه  $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  و نمک منگنز (III) نیترات ۹ آبه  $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  و از پودر آلومینا به‌عنوان پایه کاتالیست استفاده شد. برای تهیه ۱۲ گرم کاتالیست حاوی ۷۰ درصد وزنی پایه به همراه کبالت (۲۵ درصد وزنی) - منگنز (۲/۵ درصد وزنی) - سربیم (۲/۵ درصد وزنی)، ابتدا مقادیر ۱۴/۹۶ گرم از نیترات کبالت طی چندین مرحله عمل تلقیح بر  $8/40$  گرم از پایه آلومینا نشانده شد تا درصد کبالت به ۲۵ درصد وزنی برسد. در مرحله دوم و سوم برای نشان دادن ۲/۵ درصد از هر یک از فلزهای سربیم و منگنز به ترتیب ۰/۹۵ گرم از نمک نیترات سربیم و ۱/۳۹ گرم از نمک نیترات منگنز بر کاتالیست حاوی ۲۵ درصد کبالت طی چندین مرحله نشانده شد. در عمل مقدار نمک‌های موردنیاز در حداقل مقدار آب یون‌زدوده حل و سپس به بالن دستگاه تبخیرکن چرخان منتقل شد. پس از افزایش پایه، دستگاه

الگوهای XRD کاتالیست، پیش و پس از آزمون واکنشگاهی مشاهده می‌شود. همچنین، پس از آزمون واکنشگاهی فاز کربن به همراه کبالت کاربید نیز در کاتالیست قابل مشاهده است که بیانگر تشکیل این دو ماده بر اثر انجام واکنش بر کاتالیست است. همپوشانی پیک‌های مربوط به این دو ماده با پیک‌های مربوط به فازهای موجود در کاتالیست منجر شده تا پیک‌ها در الگوی کاتالیست پس از آزمون واکنشگاهی، پهن‌تر دیده شوند.

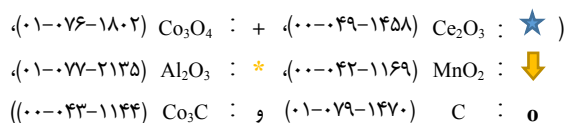
تعیین گزینش‌پذیری نسبت به هر یک از فراورده‌ها، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

## نتیجه‌ها و بحث

تعیین فازهای متفاوت موجود در نمونه‌های کاتالیست با روش XRD الگوهای XRD مربوط به کاتالیست کلسینه‌شده پیش و پس از آزمون واکنشگاهی در شکل ۲ ارایه شده‌اند. با توجه به این شکل فازهای اکسیدی کبالت، منگنز و سریم در



شکل ۲ الگوهای XRD مربوط به کاتالیست کلسینه‌شده پیش و پس از آزمون واکنشگاهی



پرشدن حفره‌های کاتالیست در حین انجام واکنش کاتالیستی است. وجود فاز کاربید کبالت در کاتالیست پس از آزمون نشان‌دهنده پوشیده شدن حفره‌ها با کاربید است. به این پدیده فولینگ گفته می‌شود. فولینگ موجب افت فعالیت کاتالیست می‌شود معلول تولید کک (فاز کاربیدی و کربن) بر سطح کاتالیست است.

## مساحت سطح کاتالیست ساخته شده

مساحت سطح این کاتالیست در حالت کلسینه‌شده پیش و پس از آزمون واکنشگاهی با روش BET تعیین شد که نتیجه‌های آن‌ها در جدول ۲ آورده شده است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهند که مساحت سطح کاتالیست پس از آزمون واکنشگاهی مقداری کاهش یافته که این مورد به علت

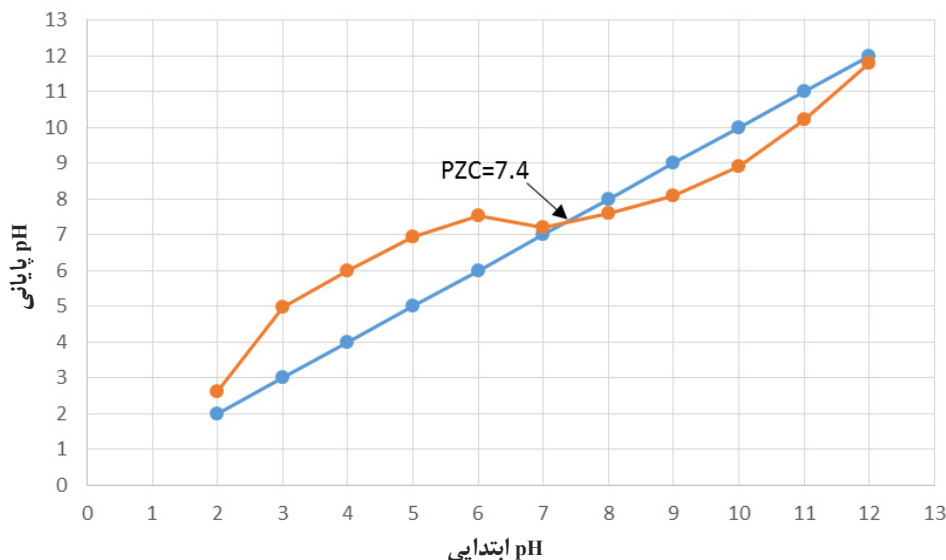
جدول ۲ نتیجه‌های BET مربوط به کاتالیست پیش و پس از آزمون

کاتالیست	مساحت سطح فعال (m <sup>2</sup> /g)	شعاع حفره‌ها (Å)	حجم منافذ (ml/g)
پیش از آزمون	۸۹	۳۹/۴۶	۰/۰۷
پس از آزمون	۷۹	۳۲/۶۳	۰/۰۲

تعیین PZC پایه کاتالیست ساخته شده

برای تعیین PZC در ابتدا ۱۰ محلول با pH بین ۲ تا ۱۲ با حجم ۵۰ میلی لیتر تهیه شد. برای تنظیم pH از محلول

نیتریک اسید و سود استفاده شد. سپس برای اندازه‌گیری PZC نمونه، ۰/۲۵ گرم از پایه به هر یک از ۱۰ محلول افزوده شد. برای برقراری تماس کامل، محلول پیوسته هم‌زده می‌شد. پس از یک ساعت، pH پایانی هر محلول اندازه‌گیری شد و منحنی pH ابتدایی در برابر pH پایانی رسم شد و مطابق نمودار شکل ۳، نقطه ۷/۴ که در آن نقطه pH ابتدایی و pH پایانی با هم برابر است به عنوان PZC پایه انتخاب شد.



شکل ۳ تعیین نقطه PZC پایه آلومینای کاتالیست (pH اولیه و pH پایانی)

شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی این کاتالیست‌ها در حالت‌های کلسینه‌شده پیش و پس از آزمون واکنشگاهی آورده شده است. برپایه شکل‌های ۴ و ۵ مقایسه نمونه کلسینه‌شده پیش و پس از آزمون نشان می‌دهد که آزمون کاتالیست در بافت کاتالیست تاثیر داشته است که این تفاوت را می‌توان به تشکیل فازهای فلزی و کاربیدی نسبت داد.

pH محلول تلقیح (با pH برابر با ۴) با محلول باز به نزدیکی نقطه PZC رسانده شد تا پدیده جذب بهتر رخ دهد و یک تلقیح کامل داشته باشیم.

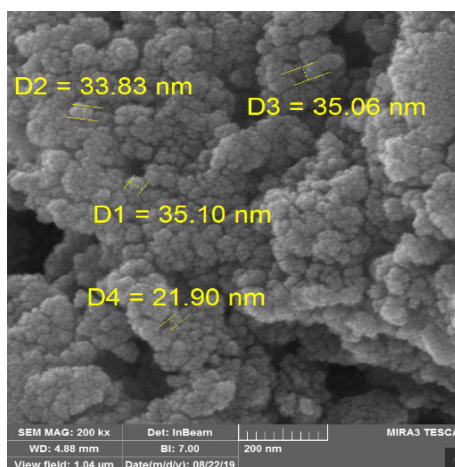
ریخت شناسی کاتالیست ساخته شده

برای ریخت‌شناسی و تعیین اندازه ذره‌های کاتالیست بهینه‌شده، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) به کار گرفته

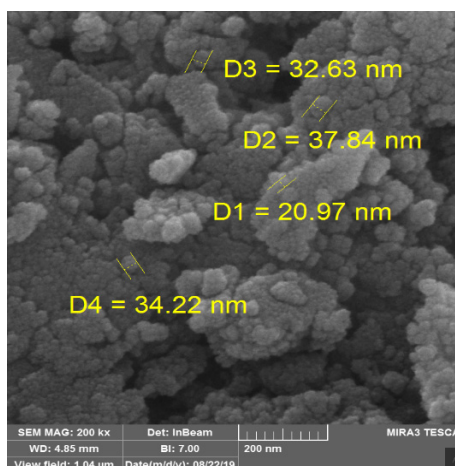
به علت اینکه دمای واکنش پایین بوده، اندازه ذره‌ها پیش و پس از آزمون تغییر چشمگیری نداشته است، چون پدیده کلوخه‌شدن و بزرگ‌تر شدن ذره‌ها در دمای بالا اتفاق می‌افتد. به علت تشکیل فازهای کربنی و کاربیدی پس از آزمون واکنشگاهی، فضای بین ذره‌های کاتالیست پر شده است، در حالی که در کاتالیست پیش از آزمون، ذره‌های کاتالیست بهتر قابل تشخیص هستند.

#### تجزیه گرمایی کاتالیست مورد نظر

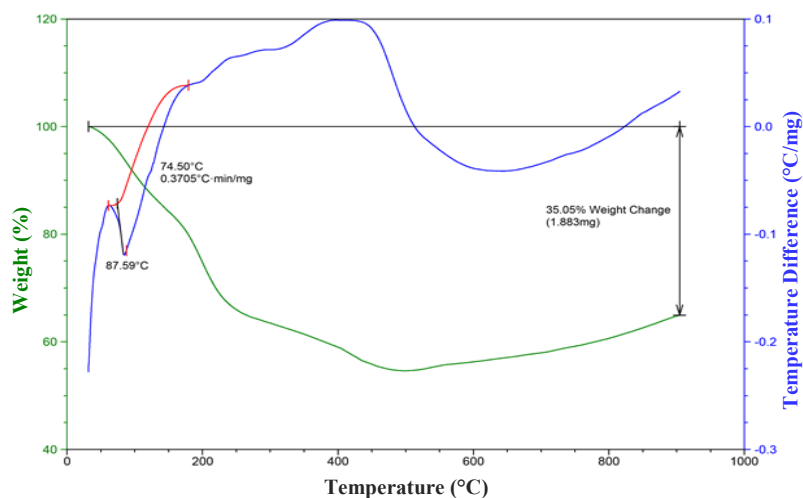
تجزیه گرمایی کاتالیست موردنظر بر پایه شکل ۶ دو مرحله از کاهش وزن در بازه دمایی ۳۰ تا ۵۳۰ °C را نشان می‌دهد. شکست اول در دمای ۱۱۰ تا ۱۲۰ °C مربوط به حذف آب از ترکیب و شکست دیگر در گستره دمایی ۴۰۰ تا ۵۰۰ °C مربوط به حذف نیترات‌ها از ساختار کاتالیست است. از دمای ۵۳۰ تا ۷۳۰ °C نبود کاهش وزن نشان‌دهنده این است که آنچه به جا مانده به شکل اکسیدهای فلزها است و نمونه از نظر گرمایی پایدار است. نمودار DTA که همخوانی خوبی با نمودار TGA دارد هم نشان می‌دهد که قله گرماگیر در بازه دمایی ۳۰ تا ۱۰۰ °C مربوط به فرایند گرماگیر حذف آب ترکیب و قله گرمایزی موجود در بازه دمایی ۲۳۰ تا ۵۳۰ °C مربوط به فرایند تجزیه نیترات‌ها و سوختن اجزای کاتالیست است.



شکل ۴ تصویر SEM کاتالیست پیش از آزمون



شکل ۵ تصویر SEM کاتالیست پس از آزمون



شکل ۶ تجزیه گرمایی کاتالیست تهیه شده

جدول ۴ نتیجه‌های مربوط به عملکرد کاتالیست در دماهای متفاوت واکنش

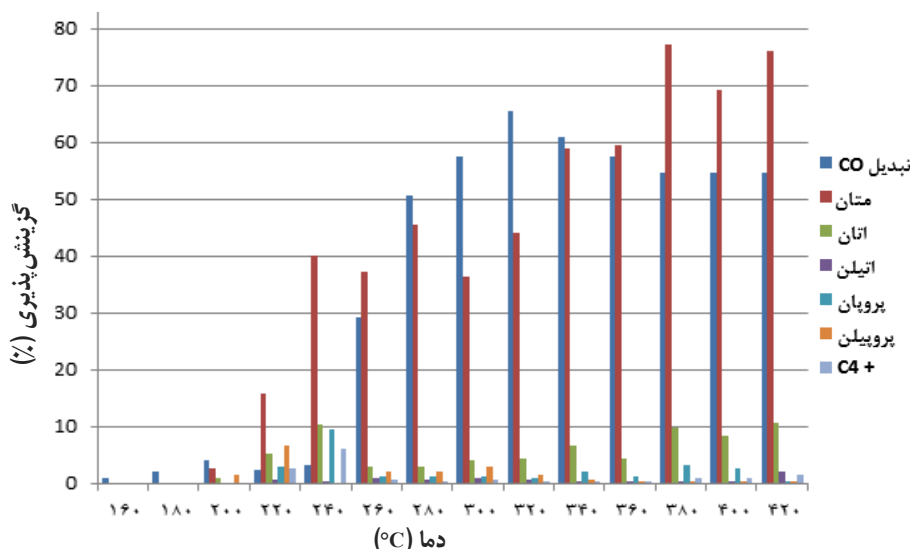
گزینش پذیری (%)						تبدیل CO (%)	دمای واکنش (°C)
متان (CH <sub>4</sub> )	اتان (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	اتیلن (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	پروپان (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	پروپیلن (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	C <sub>4</sub> <sup>+</sup>		
-	-	-	-	-	-	۰٫۹۳	۱۶۰
-	-	-	-	-	-	۱٫۹۰	۱۸۰
۲٫۵۰	۰٫۸۷	-	-	۱٫۴۶	-	۴٫۰۲	۲۰۰
۱۵٫۷۳	۵٫۱۰	۰٫۶۰	۳٫۰۰	۶٫۶۰	۲٫۵۰	۲٫۲۱	۲۲۰
۳۹٫۹۲	۱۰٫۲۸	۰٫۰۲	۹٫۶۰	-	۶٫۱۷	۳٫۲۰	۲۴۰
۳۷٫۲۲	۲٫۹۵	۰٫۷۵	۱٫۲۰	۲٫۰۸	۰٫۶۰	۲۹٫۱۲	۲۶۰
۴۵٫۴۵	۲٫۸۳	۰٫۵۹	۱٫۰۶	۲٫۱۶	۰٫۴۶	۵۰٫۵۳	۲۸۰
۳۶٫۳۲	۳٫۹۷≈۴٫۰۰	۰٫۹۸≈۱٫۰۰	۱٫۰۶	۳٫۰۰	۰٫۵۰	۵۷٫۵۶	۳۰۰
۴۴٫۰۴	۴٫۲۰	۰٫۶۸	۰٫۹۶≈۱٫۰۰	۱٫۴۰	۰٫۲۸	۶۵٫۵۰	۳۲۰
۵۹٫۰۰	۶٫۷۰	۰٫۱۵	۱٫۹۸≈۲٫۰۰	۰٫۵۵	۰٫۴۳	۶۰٫۹۵	۳۴۰
۵۹٫۵۳	۴٫۳۴	۰٫۱۴	۱٫۰۴	۰٫۱۷	۰٫۲۲	۵۷٫۶۰	۳۶۰
۷۷٫۱۶	۹٫۶۷	۰٫۰۸	۳٫۰۶	۰٫۱۷	۰٫۹۹	۵۴٫۷۵	۳۸۰
۶۹٫۲۴	۸٫۲۷	۰٫۰۷	۲٫۶۷	۰٫۱۸	۰٫۹۰	۵۴٫۶۴	۴۰۰
۷۶٫۱۲	۱۰٫۷۳	۱٫۹۰	۰٫۲۰	۰٫۲۵	۱٫۳۶	۵۴٫۶۲	۴۲۰



۳۰۰ بهترین عملکرد را دارد. به این دلیل که درصد تبدیل CO و تولید فراورده‌های اولفین سبک در این دما به نسبت زیاد است و از طرفی درصد متان کم است. در دمای ۳۲۰ درصد تبدیل CO بالاست ولی به علت متان زیادتر (فراورده نامطلوب) و پروپیلن (فراورده مطلوب) کمتر، دمای ۳۰۰ °C به عنوان دمای بهینه واکنش تعیین شد.

#### بررسی اثر دمای واکنش بر عملکرد کاتالیست

برای کاتالیست کبالت- منگنز-سربیم در این پژوهش، همه گستره دمایی (از دمای شروع تشکیل فراورده‌ها (°C) ۱۶۰ تا دمای ۴۲۰ °C که در آن کاتالیست پس از گذشتن ۲ ساعت از واکنش کلوخه شده،) بررسی و داده‌های آن در جدول ۴ و نمودار مربوط در شکل ۷ نشان داده شده است. برپایه نتیجه‌ها، کاتالیست کبالت- منگنز- سربیم در دمای ۳۰۰ °C



شکل ۷ نمودار مربوط به عملکرد کاتالیست در دماهای متفاوت

#### بررسی اثر نسبت‌های متفاوت خوراک ( $H_2/CO$ ) بر عملکرد کاتالیست

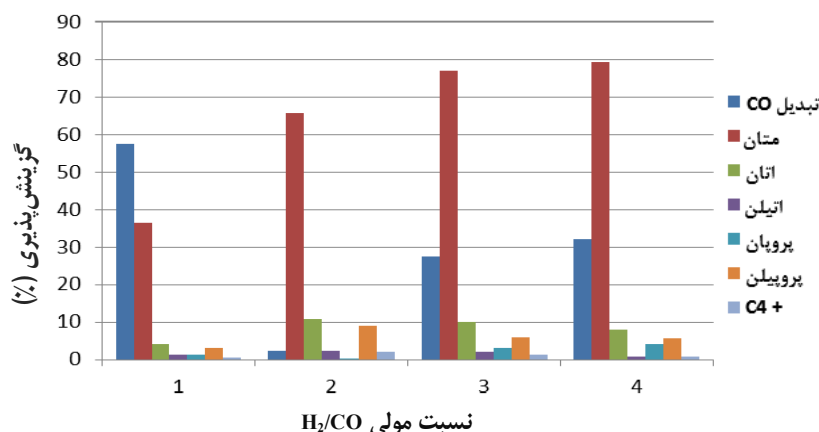
بدون شک، نسبت گاز خوراک در فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست‌ها نقش فراوانی دارد. ترکیب گازستز ورودی نیز بر مسیر واکنش‌های تهیه فیشر- تروپش مؤثر است. این ترکیب هم بر سرعت واکنش‌ها و هم بر نوع ترکیب فراورده‌ها اثرگذار است؛ ولی اینکه کدام نسبت خوراک بهترین نسبت خوراک برای تولید فراورده‌ها با گزینش‌پذیری بالا است، بایستی آزمون نسبت‌های متفاوت خوراک انجام گیرد. برای بررسی تاثیر نسبت‌های مولی

همان‌طور که مشاهده می‌شود، تبدیل CO و گزینش‌پذیری کاتالیست نسبت به متان و اتان با افزایش دمای واکنش، افزایش می‌یابد. می‌توان گفت، گزینش‌پذیری نسبت به آلکان‌ها (پارافین‌ها) با افزایش دمای واکنش افزایش یافته و توزیع فراورده‌ها به سمت تولید هیدروکربن‌های با وزن مولکولی کمتر، رخ داده است. همچنین، گزینش‌پذیری کاتالیست نسبت به اتیلن و پروپیلن وابسته به دمای واکنش است به‌طوری‌که با افزایش دمای واکنش میزان گزینش‌پذیری کاتالیست نسبت به آنها کاهش می‌یابد.

$H_2/CO$  بر عملکرد کاتالیست‌های ساخته شده، از نسبت‌های متفاوت (جدول ۵) استفاده شد. شکل ۸ نمودار نتیجه‌های

جدول ۵ نتیجه‌های مربوط به عملکرد کاتالیست در نسبت‌های متفاوت گاز خوراک ( $H_2/CO$ )

گزینه‌پذیری %						تبدیل CO (%)	نسبت مولی $H_2/CO$
متان ( $CH_4$ )	اتان ( $C_2H_6$ )	اتیلن ( $C_2H_4$ )	پروپان ( $C_3H_8$ )	پروپیلن ( $C_3H_6$ )	$C_4^+$		
۳۶/۳۲	۴/۰۰	۱/۰۰	۱/۰۶	۳/۰۰	۰/۵۰	۵۷/۵۶	۱/۱ = ۱
۶۵/۴۸	۱۰/۸۰	۲/۲۸	۰/۴۴	۹/۰۵	۲/۰۲	۲/۲۳	۲/۱ = ۲
۷۷/۰۰	۱۰/۰۳	۱/۹۰	۳/۰۱	۶/۱۳	۱/۱۵	۳۷/۳۱	۳/۱ = ۳
۷۹/۴۵	۸/۰۲	۰/۸۷	۴/۱۴	۵/۶۱	۰/۹۲	۳۱/۹۵	۴/۱ = ۴



شکل ۸ نمودار نتیجه‌های مربوط به عملکرد کاتالیست در نسبت‌های متفاوت گاز خوراک ( $H_2/CO$ )

فرآورده‌های مطلوب هستند با افزایش نسبت خوراک، مقداری نسبت به حالت یک‌به‌یک افزایش داشته، ولی درصد تبدیل CO کم است. بنابراین، به عنوان شرایط بهینه در نظر گرفته نشدند.

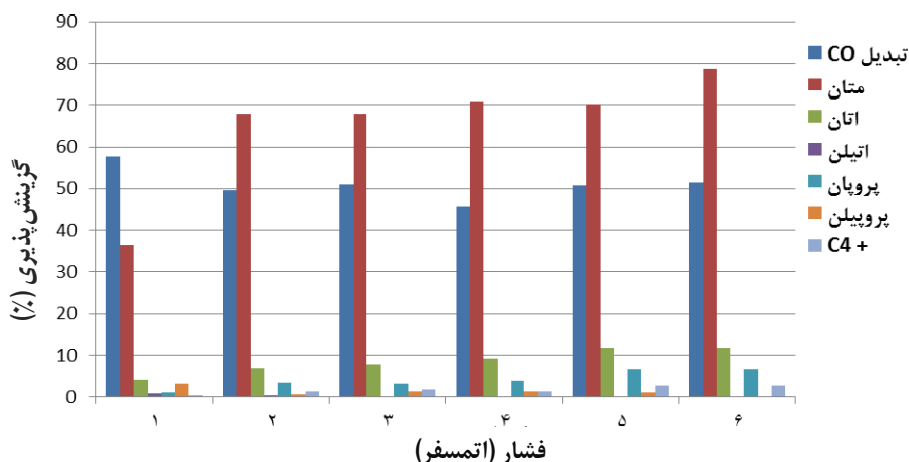
#### بررسی اثر فشار بر عملکرد کاتالیست

با ثابت نگه داشتن دما و نسبت خوراک، فشار کل واکنشگاه برپایه جدول ۶ تغییر داده شد. شکل ۹ نمودار نتیجه‌های به دست آمده از عملکرد کاتالیست در فشارهای متفاوت را نشان می‌دهد.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود نسبت مولی  $H_2/CO$  یک‌به‌یک بهترین تاثیر را بر عملکرد کاتالیست ساخته شده دارد. چون از طرفی مقدار تولید متان در آن کمترین و از طرفی درصد تبدیل CO، بیشترین مقدار را، آن هم با تفاوت بسیار زیاد، دارد. درصد تبدیل CO با افزایش نسبت مولی به صورت چشمگیری کاهش و در ادامه کمی افزایش داشته است. گزینه‌پذیری متان و اتان (آلکان‌ها) که فرآورده نامطلوب هستند با افزایش نسبت خوراک، افزایش داشته است. همچنین، گزینه‌پذیری اتیلن و پروپیلن (آلکن‌ها) که

جدول ۶ نتیجه‌های به‌دست آمده از عملکرد کاتالیست در فشارهای متفاوت

گزینش پذیری (%)						تبدیل CO (%)	فشار واکنش (اتمسفر)
متان (CH <sub>4</sub> )	اتان (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	اتیلن (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	پروپان (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	پروپیلن (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	C <sub>4</sub> <sup>+</sup>		
۳۶٫۳۲	۴٫۰۰	۱٫۰۰	۱٫۰۶	۳٫۰۰	۰٫۵۰	۵۷٫۵۶	۱
۶۷٫۸۸	۶٫۷۰	۰٫۵۱	۳٫۱۷	۰٫۶۸	۱٫۳۷	۴۹٫۵۲	۲
۶۷٫۷۱	۷٫۷۰	۰٫۱۰	۳٫۱۴	۱٫۳۰	۱٫۸۲	۵۱٫۹۱	۳
۷۰٫۹۴	۹٫۱۷	۰٫۱۱	۳٫۸۵	۱٫۴۷	۱٫۳۰	۴۵٫۵۰	۴
۷۰٫۲۶	۱۱٫۷۲	-	۶٫۵۰	۱٫۱۲	۲٫۶۳	۵۰٫۷۷	۵
۷۸٫۶۸	۱۱٫۴۸	-	۶٫۵۵	۰٫۲۴	۲٫۵۳	۵۱٫۵۲	۶



شکل ۹ نمودار نتیجه‌های به‌دست آمده از عملکرد کاتالیست در فشارهای متفاوت

می‌شود. افزایش فشار جزئی H<sub>2</sub>O باعث کاهش درصد تبدیل واکنش خواهد شد به این ترتیب که افزایش فشار جزئی H<sub>2</sub>O موجب متوقف‌شدن و یا کندشدن واکنش فیشر- تروپش می‌شود [۲۱]. ولی گزینش‌پذیری کاتالیست نسبت به متان و اتان (آلکان‌ها) با افزایش فشار، افزایش یافته است. گزینش‌پذیری نسبت به اتیلن و پروپیلن (اولفین‌ها) که فرآورده‌های مطلوب هستند با افزایش فشار کاهش می‌یابد به طوری که در فشارهای بالاتر از ۲ اتمسفر به

برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده در فشار یک اتمسفر کاتالیست بهترین عملکرد را دارد؛ به این دلیل که هم درصد تبدیل CO بالاتر (درجه تبدیل واکنش بیشتر) و هم فرآورده‌های مطلوب شامل اتیلن و پروپیلن (اولفین سبک) بیشتری نسبت به بقیه فشارها دارد. بنابراین، فشار یک اتمسفر فشار بهینه است. درصد تبدیل CO با افزایش فشار به نسبت کم می‌شود؛ چون افزایش فشار کل موجب افزایش فشار جزئی H<sub>2</sub>O تولید شده از واکنش فیشر- تروپش،

گرماگیر در بازه دمایی ۳۰ تا ۱۰۰ °C را نشان داد که مربوط به فرایند گرماگیر حذف آب ترکیب است. قله گرمازا در بازه دمایی ۲۳۰ تا ۵۳۰ °C مربوط به فرایند تجزیه نیترات‌ها و سوختن اجزای کاتالیست نیز در نمودار مربوط وجود داشت. بررسی اثر متغیرهای گوناگون بر گزینش‌پذیری کاتالیست و درجه تبدیل فراورده‌ها در تهیه فیشر-تروپش بر کاتالیست مورد نظر نشان داد که افزایش دما موجب افزایش تبدیل CO و گزینش‌پذیری نسبت به متان و کاهش گزینش‌پذیری نسبت به اتیلن و پروپیلن شد. همچنین، افزایش فشار موجب کاهش تبدیل CO و گزینش‌پذیری نسبت به اتیلن و پروپیلن و از طرفی افزایش گزینش‌پذیری نسبت به متان شد. افزایش نسبت مولی H<sub>2</sub>/CO موجب کاهش تبدیل CO و افزایش گزینش‌پذیری کاتالیست نسبت به متان شد. همچنین، نتیجه‌ها نشان داد دمای ۳۰۰ °C، فشار ۱ اتمسفر و نسبت یک‌به‌یک H<sub>2</sub>/CO به دلیل درصد تبدیل CO و فراورده‌های مطلوب بالاتر و از طرفی متان (فراورده نامطلوب) پایین‌تر، شرایط بهینه واکنشگاهی این کاتالیست است.

طور تقریبی از فراورده اتیلن می‌توان صرف‌نظر کرد. همچنین، مقدار پروپیلن در فشار ۶ اتمسفر خیلی ناچیز است.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش کاتالیست کبالت-منگنز-سربیم تهیه و شناسایی شد و شرایط بهینه واکنشگاهی بر عملکرد کاتالیست در فرایند فیشر-تروپش به دست آمد. برای کاتالیست کلسینه‌شده پیش و پس از آزمون واکنشگاهی، مخلوطی از فازهای اکسیدی کبالت، منگنز و سربیم شناسایی شدند. پس از آزمون واکنشگاهی، فازهای کربنی و کاربیدی نیز بر کاتالیست تشکیل و فضاهای بین ذره‌های کاتالیست را پر کردند و در نتیجه مساحت سطح کاتالیست پس از آزمون کمتر شد. نتیجه‌های تجزیه TGA-DTA این ترکیب سه مرحله از کاهش وزن در بازه دمایی ۳۰ تا ۵۳۰ °C را نشان داد و این کاهش وزن تا دمای ۵۳۰ °C ادامه داشت. از این دما به بعد، کاتالیست از دید گرمایی پایدار بود. تجزیه DTA که همخوانی خوبی با تجزیه TGA داشت، یک قله

### مراجع

- [1] Marano, J.J.; 2<sup>nd</sup> International Freiberg Conference on IGCC & XtL Technologies, Freiberg, Germany, 2007.
- [2] Weiqi, Y.B.; Xu, J.; Zhichao, T.; Xiang, H.; Li, Y.; Catal. Lett. 125, 116-122, 2008.
- [3] Hegedus, L.L.; Baron, K.; Journal of Catalysis 37(1), 127-132, 1975.
- [4] Malek Abbaslou, R.M.; Soltan Mohammadzadeh J.S.; Dalai, A.K.; Fuel Processing Technology 90, 849-856, 2009.
- [5] Lob, W.; "Electrochemistry of organic compounds", first ed., John Wiley & Sons, New York, 1906.
- [6] Bukur, D.B.; Nowicki, L.; Patel, S.A.; Can. J. Chem. Eng. 74(3), 399-404, 1996.
- [7] Schulz, H.; Applied Catalysis A 186, 3-12, 1999.
- [8] Mirzaei, A.A.; Habibpour, R.; Faizi, M.; Kashi, E.; Applied Catalysis A 301, 272-283, 2006.
- [9] Stiles, A.B.; Koch, T.A.; Catalyst Manufacture, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 1995.
- [10] Hou, L.; Ph.D. Thesis, Chapter 2, University of Pittsburgh, Pennsylvania, 2005.
- [11] Dry, M.E.; Journal of Molecular Catalysis 17, 133-144, 1982.
- [12] Boreskov, G.K.; Kinetica i kataliz 3, 470, 1962.
- [13] Feyzi, M.; Khodaei, M.M.; Shahmoradi, J.; J. Taiwan. Inst. Chem. Eng. 45(2), 452- 60, 2014.
- [14] Atashi, H.; Razmjooei, S.; Khorashadizadeh, M.; Shiva, M.; Farshchi

- Tabrizi, F.; Seyed Mousavi, S.; J. Taiwan. Inst. Chem. Eng. 54, 83-90, 2015.
- [15] Liu, Y.; Teng, B.T.; Guo, X.H.; Li, Y.; Chang, J.; Tian, L.; J Mol Catal A: Chem. 272(1), 182-90, 2007.
- [16] Yates, I.C.; Satterfield, C.N.; Energy Fuels. 6(3), 308-14, 1992.
- [17] Özkara-Aydinoğlu, Ş.; Ataç, Ö.; Gül, Ö.F.; Sinan, Ş.K.; Şal, S.; Baranak, M.; Chem Eng J. 181-182, 581-589, 2012.
- [18] Hossein, Z.F.; Hossein, A.; Farshad, F.T.; Ali Akbar, M.; Energy 128, 496-508, 2017.
- [19] Hesam, A.H.; Ali, A.M; Hossein, A.; Fatemeh, R.; Petroleum Science and Technology 35(24), 2229-2234, 2017.
- [20] Zafari, R.; Abdouss, M.; Zamani, Y.; Fuel 237, 1262-1273, 2019.
- [21] Fernandes, F.A.N.; Ind. Eng. Chem. Res. 45, 1047-1057, 2006.

## تهیه و شناسایی نانوچندسازه کربن نیتريد گرافیتی/کائولن برای حذف فوتوکاتالیستی نیترات از محلول‌های آبی

الهام اسدی<sup>۱</sup>، محمد هادی قاسمی<sup>۲\*</sup>، پرویز احمدی اول<sup>۳</sup>، ناهید منجمی<sup>۴</sup>، مریم افشارپور<sup>۵</sup> و مجید بغدادی<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی دکترا گروه پژوهشی شیمی کاربردی، سازمان جهاد دانشگاهی تهران-ACECR، تهران، ایران.

۲. استادیار گروه پژوهشی شیمی کاربردی، سازمان جهاد دانشگاهی تهران-ACECR، تهران، ایران.

۳. کارشناس ارشد (مربی) گروه پژوهشی شیمی کاربردی، سازمان جهاد دانشگاهی تهران-ACECR، تهران، ایران.

۴. دانشجوی دکترا پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

۵. استادیار پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

۶. دانشیار دانشکده محیط‌زیست، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

دریافت: خرداد ۹۹ بازنگری: مرداد ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

### چکیده

یون نیترات موجود در آب موجب مسمومیت انسان می‌شود و بسیار خطرناک است. حذف فوتوکاتالیستی نیترات از آب و تبدیل آن به گاز نیتروژن از اهمیت زیادی برخوردار است. در این مطالعه، نانوچندسازه ناهمگن کربن نیتريد گرافیتی/کائولن به دلیل داشتن بستر طبیعی کائولن با خواص ویژه، برای کاهش نیترات تحت تابش پرتو فرابنفش در نظر گرفته شد. نتیجه‌های به‌دست آمده از تجزیه و تحلیل فوتوکاتالیستی نانوچندسازه با روش‌های طیف‌شناسی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و طیف‌شناسی تفکیک انرژی (EDS) به‌روشنی نشان داد که سطح کائولن با یک لایه کربن نیتريد گرافیتی پوشانده شده است. محلول آبی حاوی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر یون نیترات تحت واکنش فوتوکاتالیستی قرار گرفت. نتیجه‌های به‌دست آمده حذف نیترات با نانوچندسازه کربن نیتريد گرافیتی/کائولن در مقایسه با کربن نیتريد گرافیتی و کائولن، بالاترین مقدار تخریب نیترات را در ۶۰ دقیقه اول نشان داد. با روش یادشده و با بازده حذف ۹۳/۱۵٪، غلظت اولیه ppm ۵۰ یون نیترات به ۳/۵ ppm رسید که این مقدار زیر حد مجاز نیترات برپایه استاندارد سازمان بهداشت جهانی است. بنابراین، به‌کارگیری این نانوچندسازه، به دلیل سادگی روش تهیه و دسترسی تجاری به واکنشگرهای موردنیاز در تهیه آن، و همچنین، راندمان و انتخاب‌گری بالای تولید گاز نیتروژن در تخریب نیترات و نبود آلاینده‌گی پساب، روشی مناسب در حذف فوتوکاتالیستی نیترات از آب آشامیدنی است.

**واژه‌های کلیدی:** نانوچندسازه فوتوکاتالیستی؛ کربن نیتريد گرافیتی؛ کائولن؛ کاهش نیترات؛ تصفیه آب.

## مقدمه

به‌عنوان یک بستر، پیش از جذب آلاینده‌ها عمل کند و احتمال از دست‌دادن کاتالیست را در طی مراحل بازیابی به حداقل برساند [۷].

کربن نیتريد گرافیتی<sup>۲</sup> (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) خانواده‌ای از ترکیب‌های کربن نیتريد با یک فرمول کلی نزدیک به C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و دو زیرساخت اصلی برپایه واحدهای هپتازین<sup>۳</sup> و پلی(تری‌آزین ایمید)<sup>۴</sup> است که بسته به شرایط واکنش، درجه‌های متفاوت تراکم، ویژگی و واکنش‌پذیری را به نمایش می‌گذارند [۸]. به‌دلیل ویژگی نیم‌رسانای ویژه کربن نیتريد‌ها، فعالیت کاتالیستی غیرمنتظره‌ای را برای انواع واکنش‌ها نشان می‌دهند [۹]. همچنین، به‌عنوان حامل برای تقویت فعالیت فوتوکاتالیستی سایر فوتوکاتالیست‌ها به‌کارگرفته می‌شوند [۱۰]. کربن نیتريد گرافیتی یکی از امیدوارکننده‌ترین گزینه‌ها برای طراحی و ساخت فوتوکاتالیست‌های چندسازه‌ای پیشرفته برای کاربردهای متفاوت است. بدون شک رشد انفجاری فوتوکاتالیست‌های چندسازه‌ای مبتنی بر کربن نیتريد گرافیتی در آینده نزدیک به سرعت ادامه خواهد یافت. تا به امروز، اگرچه پیشرفت‌های قابل‌توجهی در سال‌های اخیر به‌دست آمده است، هنوز چالش‌های بسیاری برای ساخت فوتوکاتالیست‌های کارآمد مبتنی بر کربن نیتريد گرافیتی برای کاربردهای متفاوت وجود دارد. یکی از معایب کربن نیتريد گرافیتی که با روش‌های معمول تهیه می‌شود، مقدار تخلخل به‌نسبت پایین آن است که موجب کاهش تاثیرگذاری آن در واکنش‌های فوتوکاتالیستی می‌شود. یکی از راه‌های افزایش تخلخل و در نتیجه افزایش بازده جذب این فوتوکاتالیست، ساخت چندسازه‌های متفاوت از راه درآمیختن آن با دیگر مواد شیمیایی است. یکی از ترکیب‌های بسیار مناسب برای ساخت

چرخه نیتروژن در آب به‌عنوان یکی از چالش‌های بزرگ، فرایندی است که از راه آن گونه‌های حاوی نیتروژن بین اندامگان‌ها و محیط‌زیست مبادله می‌شوند [۱]. نیتروژن در خاک و آب در سه شکل وجود دارد: نیتروژن آلی، آمونیم کاتیونی معدنی (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) و اکسی‌آنیون‌های نیتروژن به صورت نیتريت (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) یا نیتريت (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) [۲]. با توجه به زیان‌های حضور یون نیتريت (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) در آب آشامیدنی، روش‌های حذف نیتريت اضافی از آب‌های زیرزمینی موردتوجه بوده و هدف این امر حفاظت از محیط‌زیست است. کودهای نیتروژن نقش مهمی در کشاورزی دارند، ولی آن‌ها منجر به آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمین می‌شوند [۳]. در حال حاضر مقدار آلودگی نیتروژن به محیط‌زیست توسط انسان حدود ۱۵۰ میلیون تن در سال است که حدود ۱۵ میلیون تن از آن سالیانه در منابع آب زیرزمینی نفوذ می‌کند [۴]. سازمان بهداشت جهانی بالاترین غلظت نیتريت را ppm ۱۰ (محاسبه بر پایه وزن نیتروژن) در آب‌های زیرزمینی (منبع تامین آب آشامیدنی) توصیه کرده است [۵].

امروزه کاربرد فوتوکاتالیست‌های ناهمگن<sup>۱</sup> در تصفیه آب از اهمیت بالایی برخوردار شده است [۶]. یکی از راهبردها برای افزایش کارایی فوتوکاتالیست‌ها، تثبیت این نانوذره‌ها بر بسترهای معدنی است. در میان بسترهای متفاوت، کائولن به‌دلیل داشتن مساحت سطح بالا، اندازه‌های منافذ بزرگ و توانایی جذب، موجب کاهش آلاینده در پساب می‌شود. کائولن شامل توده‌هایی از صفحه‌های آلومیناسیلیکا است که سطوح خارجی و یا فاصله بین صفحه‌های ساختاری آلومینا را برای بارگذاری نانوذره‌های اوره بهتر می‌کند. بنابراین، از عملکرد انباشتگی ذره‌ها بر هم جلوگیری می‌کند و مکان‌های واکنش را بهبود می‌بخشد. افزون‌براین، کائولن ممکن است

1. Heterogeneous photocatalysis

2. Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

3. Heptazine

4. poly(triazine imide)

میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM (LEO1455VP) مجهز به آشکارساز تجزیه عنصری EDS استفاده شد. بلورینگی ماده تهیه شده با الگوی پراش پرتو ایکس (XRD (PANalytical, Netherlands) مشخص شد. غلظت نیترات در آب با روش طیف‌شناسی فرابنفش - مرئی UV-Visible (Perkin Elmer) با استفاده از معرف نیتراو ۵ (Nitraver® 5) تعیین شد.

تهیه نانوجندسازه کربن نیتريد گرافیتی/کائولن

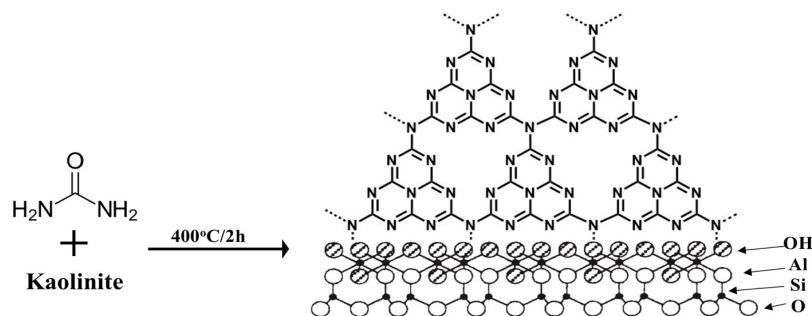
تهیه نانوجندسازه کربن نیتريد گرافیتی/کائولن (CNKa) بدون حضور حلال و به صورت برهم‌کنش جامد-جامد در دمای بالا صورت گرفت. کائولن طبیعی و اوره به نسبت ۱ به ۲ وزنی/وزنی درون هاون مخلوط و به طور کامل ساییده شد. مخلوط پودری شکل، داخل بوته چینی قرار گرفت و روی آن با پوش‌برگ آلومینیمی به خوبی پوشیده شد و در آن دیجیتال در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. پس از رسیدن به دمای محیط و شست‌وشو با آب، پودر فوتوکاتالیست زرد روشن CNKa با بازده ۹۸٪ به دست آمد (شکل ۱).

چندسازه، خاک معدنی کائولن با منشأ طبیعی است. کائولن با داشتن ویژگی مکانیکی خوب و پایداری شیمیایی و گرمایی بسیار مناسب، موجب افزایش مقدار تخلخل کربن نیتريد گرافیتی می‌شود. در این پژوهش، با تثبیت نانوذره‌ها کربن نیتريد گرافیتی بر بستر کائولن، نانوجندسازه‌ای متخلخل با ویژگی فوتوکاتالیستی ساخته شد و کاربرد آن در کاهش فوتوکاتالیستی یون نیترات از آب بررسی شد.

### بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

کائولن خام از معدن کائولن واقع در شمال شرقی استان زنجان، مجاور روستای خراسان لو تهیه شد. ماده شیمیایی اوره از شرکت پتروشیمی شیراز و سدیم نیترات از شرکت مرک با خلوص آزمایشگاهی خریداری شد. برای مطالعه گروه‌های عاملی از روش شناسایی طیف‌شناسی پرتو فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR (Perkin-Elmer) با استفاده از قرص پتاسیم برومید و برای ریخت‌شناسی نانوفوتوکاتالیست از



شکل ۱ واکنش تهیه چندسازه فوتوکاتالیستی CNKa

۲۵۰ میلی‌لیتری با یک لامپ جیوه‌ای فشار کم ۱۷ وات، در داخل پوشش کوارتز به عنوان منبع نوری انجام شد (شکل ۲). در این آزمایش دمای محلول در  $20^{\circ}\text{C}$  ثابت نگه داشته شد. ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه محلول آبی نیترات ۵۰ ppm نیتروژن به

کاهش نیترات با نانوجندسازه CNKa

در این پژوهش، محلول استاندارد نیترات از سدیم نیترات ساخته شد و غلظت محلول نیترات برپایه وزن نیتروژن محاسبه شد. آزمایش‌های کاهش نیترات در یک واکنشگاه

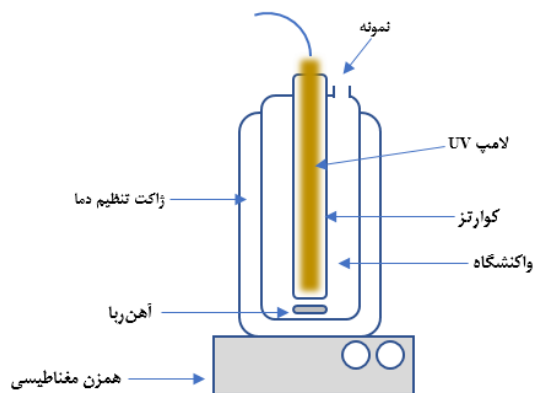


سیلیکا در صفحه چهاروجهی شکسته متصل می‌شوند. در گرمای زیاد، هیدروژن گروه هیدروکسیل اندکی تجزیه می‌شود و سطح خاک کائولن به دلیل بار اکسیژن، دارای بار منفی می‌شود [۱۱]. در نتیجه برهم‌کنش بین سطح کائولن با گروه کربونیل اوره، واکنش تراکمی رخ داده و آب حذف می‌شود. اوره به این ترتیب روی سطح کائولن و بین سطوح آن به‌عنوان توده‌های نانومتری قرار می‌گیرد. انرژی کاف‌نوار<sup>۲</sup> در کربن نیتريد گرافیتی خالص برابر با  $2.70 \text{ eV}$  است که در مقایسه با آن، کائولینیت خالص توانایی جذب ضعیف‌تر از نور را در دامنه طیف کامل به نمایش می‌گذارد [۱۲]. پس از داخل کردن کربن نیتريد گرافیتی به چندسازه، توانایی جذب نور چندسازه در مقایسه با کربن نیتريد گرافیتی خالص افزایش می‌یابد و شدت جذب بالاتری نیز در مناطق نوری قابل مشاهده است. پس از درآمیختن کربن نیتريد گرافیتی و کائولینیت در چندسازه CNKa، کاف‌نوار به‌طور محسوسی کاهش یافته که برای تحریک نوری و مهاجرت الکترون بسیار مفید است. چندسازه CNKa چگالی بار بیشتری نسبت به کربن نیتريد گرافیتی خالص دارد که نشان می‌دهد این چندسازه حامل‌های بار بیشتری تولید می‌کند. همچنین، تحت پرتودهی، کارایی جدایی بالاتری دارد [۱۳].

#### ساختار فوتوکاتالیست

شکل ۳، طیف FTIR کائولینیت و نانочندسازه را نشان می‌دهد. برپایه نواحی جذبی در طیف FTIR از نمونه کائولینیت، یک پیک جذبی تیز در نواحی  $1639$ ،  $1820$  و  $1928 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. این پیک‌ها مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند هیدروکسی است که در شبکه بلور به دام افتاده است [۱۴].

فوتوکاتالیستگاه افزوده شد. سپس به آن  $1 \text{ mL}$  فرمیک اسید  $20 \text{ mM}$  به‌عنوان گیرانداز حفره<sup>۱</sup> افزوده شد. در طی آزمایش، نمونه‌برداری با فواصل زمانی معین صورت گرفت و کاتالیست ناهمگن بی‌درنگ به کمک دستگاه گریزانه جداسازی شد. محلول بالای نمونه برای تعیین غلظت نیترات با روش طیف‌شناسی نوری فرابنفش-مرئی در گستره  $220$  نانومتر تجزیه شد.



شکل ۲ طرحواره واکنشگاه حذف نیترات

## نتیجه‌ها و بحث

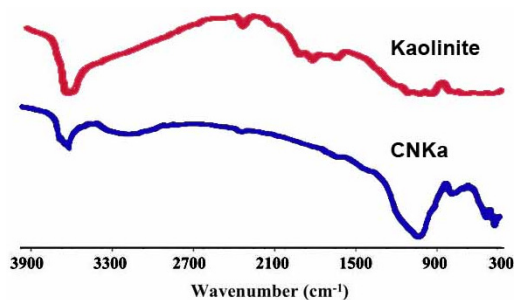
### ساختار بلوری فوتوکاتالیست

ساختار بلوری سنگ معدن کائولن که فاز بلوری غالب در آن کائولینیت است از صفحه‌های آلومینایی و سیلیکایی تشکیل شده است. صفحه‌ها به‌طور پیوسته گسترش می‌یابند و یکی در بالای دیگری جمع می‌شود. سلول واحد با صفحه چهاروجهی سیلیکا از یک طرف و صفحه هشت‌وجهی آلومینا از طرف دیگر متقارن نیست. در نتیجه، صفحه اصلی اتم‌های اکسیژن در یک واحد بلوری با صفحه پایه که شامل پیوندهای OH- در لایه بعدی است، مقایسه شده است. بار منفی در کانی‌های کائولن به دلیل تفکیک گروه هیدروکسیل در دسترس است. این گروه‌های هیدروکسیل به‌طور معمول به

1. Hole scavenger

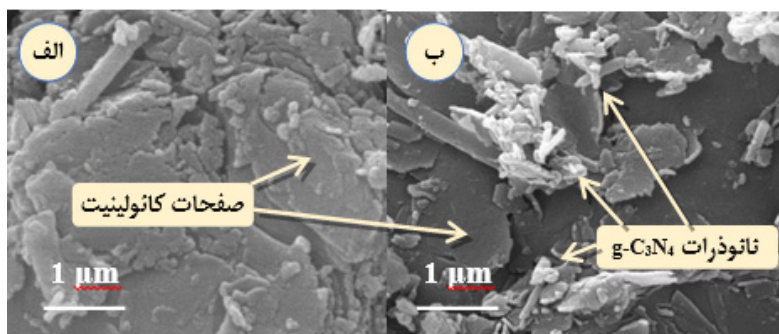
2. Band gap energy

$3660\text{ cm}^{-1}$  کاهش یافته است. با مقایسه پیک‌های مشاهده‌شده طیف کائولینیت و طیف نانوجندسازه CNKa، سطح کائولینیت به خوبی با  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  پوشانده شده است و فوتوکاتالیست CNKa با موفقیت تهیه شده است. تصاویر SEM در شکل ۴ وجود یک ریخت لایه‌ای برای مواد معدنی کائولینیت را نشان می‌دهد. ساختار نانوذره‌های کربن نیتريد گرافیتی و صفحه‌های کائولینیت در نانوفوتوکاتالیست CNKa اندازه‌های متفاوتی دارند. بر سطح کائولینیت نانولوله‌هایی وجود دارد که به کربن نیتريد گرافیتی تعلق دارند. قطر نانولوله‌ها در حدود ۲۰ تا ۱۰۰ نانومتر است و تعداد زیادی صفحه با اندازه حدود ۱ تا ۱۰ میکرون وجود دارد که مربوط به ساختار کائولینیت هستند. در نانوجندسازه CNKa، مشخص است که مقدار زیادی کانی کوارتز وجود دارد که ناخالصی مواد معدنی کائولن است. تثبیت نانوذره‌های کربن نیتريد گرافیتی بر صفحه‌های لایه‌لایه‌ای موجب افزایش سطح تماس با گونه‌های واکنش‌دهنده و در نتیجه موجب افزایش بازده فرایند فوتوکاتالیستی می‌شود.



شکل ۳ طیف FTIR کائولینیت و نانوجندسازه CNKa

در حالی که پیک جذبی در ناحیه  $3660\text{ cm}^{-1}$  ارتعاش کششی گروه OH- را که بین فواصل محیطی پیوند هیدروکسی با اتم هشت‌وجهی آلومینیم روی یک سطح و یا روی لایه بیرونی سیلیکات است را نشان می‌دهد. پیک‌های نوای  $1010\text{ cm}^{-1}$  و  $1033\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش‌های کششی پیوند Si-O)،  $1633\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش‌های کششی کمانش پیوند OH-) و  $3696\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش‌های کششی پیوند OH- با آلومینیم در موقعیت هشت‌وجهی)، در طیف کائولینیت به‌طور تقریب با داده‌های به‌دست‌آمده نانوجندسازه همخوانی دارد. در نتیجه برهم‌کنش گروه‌های هیدروکسیل کائولینیت با اوره، شدت جذب ارتعاش‌های کششی گروه‌های هیدروکسیل در ناحیه

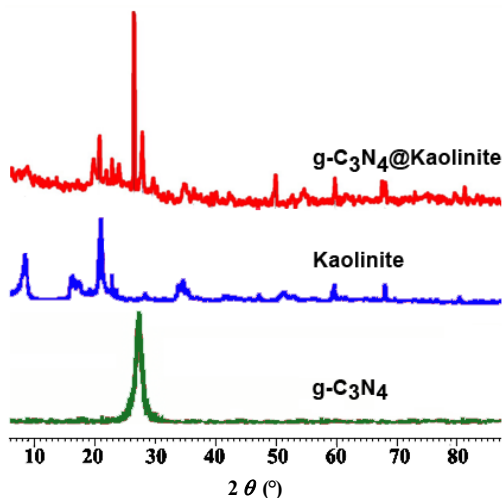


شکل ۴ تصاویر SEM نمونه کائولن (الف) و نانوفوتوکاتالیست CNKa (ب)

نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که همه ترکیب‌های کائولن طبیعی شامل  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{SiO}_2$  و

تجزیه عنصری نانوجندسازه فوتوکاتالیستی CNKa با دستگاه EDS انجام و نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۱

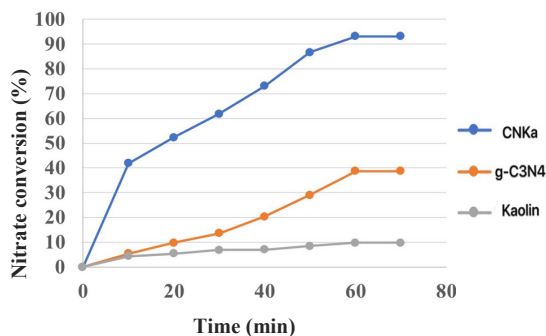
شده وجود دارند. همچنین، پیک‌های دیگری در طیف CNKa وجود دارد که مربوط به کانی‌های کوارتز در کائولن است.



شکل ۵ الگوهای XRD پودر CNKa، کائولن و  $g-C_3N_4$

فعالیت فوتوکاتالیستی کائولن،  $g-C_3N_4$  و نانوجندسازه CNKa در کاهش نیترات

شکل ۶ درصد تبدیل یون نیترات با غلظت ۵۰ ppm نیتروژن (محاسبه شده بر پایه وزن نیتروژن)، در حضور کائولن، کربن نیتريد گرافیتی و نانوجندسازه CNKa را نشان می‌دهد.



شکل ۶ نمودار مقایسه‌ای تاثیر CNKa، کربن نیتريد گرافیتی و کائولن بر کاهش فوتوکاتالیستی یون نیترات تحت تابش پرتو فرابنفش-سمری

$KAlSi_3O_8$  (Orthose) در ساختار نانوجندسازه مشارکت دارد.

جدول ۱ درصد اتمی و وزنی عناصر در

نانوجندسازه CNKa بر پایه تجزیه عنصری EDS

عناصر	درصد وزنی	درصد اتمی
O	۲۶.۰۵	۲۰.۳۵
C	۲۰.۰۲	۲۰.۰۷
N	۹.۳۰	۸.۰۲
Al	۱۰.۰۲	۷.۰۱
Si	۲۸.۴۲	۲۱.۲۳
K	۶.۱۹	۳.۳۲

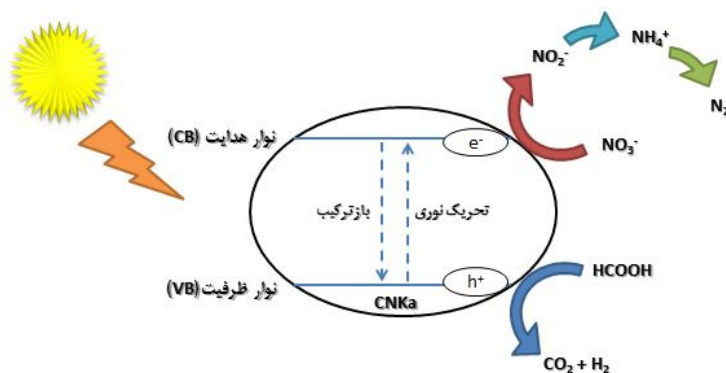
در ساختار بلوری کائولن در همه حالت‌های موجود در طبیعت، ترکیب‌های  $SiO_2$ ،  $Al_2O_3$  و اکسیدهای فلزی همچون  $TiO_2$ ،  $Fe_2O_3$ ،  $CuO$ ،  $ZnO$ ،  $Ag_2O$  و  $CaO$  یافت می‌شود، این درحالی است که عنصر نیتروژن در هیچ یک از حالت‌های اکسایشی در ساختار کائولن نیست [۱۵]. بنابراین، با توجه به جدول ۱، که وجود عنصر نیتروژن را با ۹.۳۰٪ وزنی نشان می‌دهد، می‌توان نتیجه گرفت که ذره‌های کربن نیتريد گرافیتی به خوبی بر صفحه‌های لایه‌ای کائولینیت قرار گرفته‌اند. در ساختار کربن نیتريد گرافیتی، نیتروژن حدود ۶۰٪ وزنی را تشکیل داده است [۱۶]. با در نظر گرفتن مقدار نیتروژن در ساختار کربن نیتريد گرافیتی (۶۰٪) و مقدار نیتروژن در ساختار چندسازه (۹.۳۰٪) و با یک محاسبه اولیه، با تقریب خوبی می‌توان نتیجه گرفت که ۱۵.۵٪ از چندسازه را نانوذره‌های کربن نیتريد گرافیتی تشکیل داده است.

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) فوتوکاتالیست تهیه شده CNKa، کائولینیت و کربن نیتريد گرافیتی در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود پیک‌های کائولینیت و  $g-C_3N_4$  در الگوی نانوجندسازه تهیه

کربن نیتريد گرافیتی از پیوند بین اتم‌های کربن و نیتروژن با هیبریدشدگی  $sp^2$  تشکیل شده است که به‌خوبی شبکه‌ای از ساختار  $\pi$  مزدوج را نشان می‌دهد. حضور کربن نیتريد گرافیتی بر کائولن، در وهله نخست سبب افزایش ظرفیت جذب نیترات می‌شود. از طرفی، هنگامی که نانوجندسازه تهیه‌شده تحت تابش نور مرئی قرار می‌گیرد، الکترون‌ها ( $e_{cb}^-$ ) از نوار ظرفیت (VB) به نوار رسانایی (CB) در کربن نیتريد گرافیتی منتقل می‌شوند که موجب ایجاد حفره با بار مثبت ( $h_{vb}^+$ ) یا جای خالی می‌شود و مسیری را برای انتقال الکترون فراهم می‌کند (شکل ۷). هر دو گونه  $e_{cb}^- / h_{vb}^+$  ذکرشده نیز به‌عنوان حامل‌های بار عمل می‌کنند. پتانسیل لبه CB، کربن نیتريد گرافیتی نسبت به کائولن منفی‌تر است که به الکترون بر سطح کربن نیتريد گرافیتی اجازه می‌دهد تا به‌راحتی به کائولن منتقل شود. پیوند کائولن با کربن نیتريد گرافیتی یک ارتباط ناهمگن جامد-جامد است که ارتباط خوبی بین ذره‌های نیم‌رسانا کربن نیتريد گرافیتی و کائولن تولید می‌کند و در نتیجه موجب افزایش قابل توجهی در فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود.

برپایه این نمودار، مقدار حذف نیترات با کائولن و کربن نیتريد گرافیتی، به ترتیب حداکثر ۱۰٪ و ۳۹٪ است. در حالی که نانوفوتوکاتالیست CNKa، فعالیت‌های فوتوکاتالیستی قابل توجهی در کاهش نیترات از خود نشان داده و بیشترین درصد تبدیل نیترات ۹۳/۱۵٪ در مدت ۶۰ دقیقه به‌دست آمده است. افزایش زمان تا ۷۰ دقیقه اثر قابل توجهی بر کاهش نیترات ندارد. در صورت وجود فراورده جانبی آمونیاک، جذبی در گستره ۴۲۰ nm طیف مرئی-فرابنفش باید مشاهده شود و حد تشخیص از نظر تجربی ۰/۰۱۵ mmol/l است که در این پژوهش، چنین جذبی مشاهده نشد. با توجه به اینکه حد مجاز نیترات در آب آشامیدنی توسط سازمان بهداشت جهانی ۱۰ ppm اعلام شده است، نانوجندسازه فوتوکاتالیستی CNKa توانایی کاهش مقدار نیترات از ppm ۵۰ به زیر ۱۰ ppm را دارد. با روش فوق و با بازده حذف ۹۳/۱۵٪، غلظت اولیه ۵۰ ppm یون نیترات به ۳/۵ ppm می‌رسد که این مقدار زیر حد مجاز نیترات برپایه استاندارد سازمان بهداشت جهانی است.

سازوکار کاهش فوتوکاتالیستی نیترات با نانوجندسازه CNKa



شکل ۷ سازوکار کاهش فوتوکاتالیستی نیترات با نانوجندسازه CNKa

زیادی دارد. با توجه به نتیجه‌های به‌دست‌آمده در این پژوهش، اگر از فرمیک اسید در کنار CNKa به عنوان

فرمیک اسید انتخاب خوبی برای کاهش نیترات است و به‌کارگیری آن در کاهش فوتوکاتالیستی نیترات مزایای

سرعت تخریب نیترات و تبدیل آن به گاز نیتروژن (۹۳/۱۵) در ۶۰ دقیقه ابتدایی بود. بازده کاهش نیترات با نانوچندسازه در مقایسه با کربن نیتريد گرافیتی به طور قابل توجهی افزایش یافت. در مجموع می توان گفت که نانوچندسازه CNKa، به دلیل سادگی روش تهیه نانوچندسازه و دسترسی تجاری به واکنشگرهای مورد نیاز برای تهیه و همچنین، بازده و گزینش پذیری بالا در تخریب نیترات و عدم آلایندهی پساب، روشی مناسب در حذف فوتوکاتالیستی نیترات از محلول های آبی است. هر چند که به کارگیری این نانوچندسازه برای نمونه های واقعی در مقیاس بالاتر و در واکنشگاه جریان پیوسته به پژوهش های بیشتری نیاز دارد.

### سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی سازمان جهاد دانشگاهی تهران و معاونت پژوهشی پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران به خاطر پشتیبانی از این طرح، مراتب قدردانی صمیمانه خود را اعلام می دارند. همچنین، نویسندگان از آقایان دکتر محمد مهری از شرکت معدنی آریا برای تامین کاتولن طبیعی و دکتر محمدتقی فرقانی مدیر شرکت حسگر مواد صبا به خاطر خدمات ارزنده و مشاوره در تجزیه عنصری نمونه ها، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

فوتوکاتالیست در تخریب نیترات استفاده شود، آمونیاک تولید نمی شود. فرمیک اسید به عنوان گیرانداز حفره، فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست CNKa را در تولید  $N_2$  افزایش می دهد و به عنوان یک اسید ضعیف با  $pK_a$  برابر با ۳/۷۵ می تواند  $H^+$  آزاد کند که یکی از فاکتورهای کلیدی در تبدیل  $NO_3^-$  به  $N_2$  است. در استفاده از فرمیک اسید به عنوان گیرانداز حفره، pH ابتدایی بین ۲/۵ تا ۳/۰ گزارش شده است [۱۷]. برای ابقای محیط با pH پایین، فرمیک اسید اضافی باید تهیه شود. مقدار بهینه فرمیک اسید به کاتالیست، مکان های فعال کاتالیستی، و نسبت فرمیک به نیترات بستگی دارد. غلظت های پایین تر فرمیک اسید موجب بهره های پایین تری از تبدیل نیترات و کاهش گزینش پذیری به  $N_2$  می شود. این نسبت با غلظت بهینه مشاهده شده ۲۰ mM فرمیک اسید برای ۵۰ ppm نیترات، همخوانی دارد.

### نتیجه گیری

در این پژوهش فوتوکاتالیست چندسازه مبتنی بر کربن نیتريد گرافیتی ساخته و برای تخریب نیترات مورد بررسی قرار گرفت. فوتوکاتالیست نانوچندسازه CNKa با روش های XRD، SEM، EDX و FTIR شناسایی شد. نتیجه ها نشان دادند که تمام عنصرهای کاتولن طبیعی و کربن نیتريد گرافیتی در ساختار نانوچندسازه مشارکت دارد. بالاترین

### مراجع

- [1] Afzal, B.M.; J. Midwifery Womens Health. 51, 12-18, 2006.
- [2] Spalding, R.F.; Exner, M.E., J. Environ. Qual. 22, 392-402, 1993.
- [3] Rupert, M.G.; J. Environ. Qual. 37, 1988-2004, 2008.
- [4] Schlesinger, W.H.; Proceedings of the National Academy of Sciences 106, 203-208, 2009.
- [5] Heidariyeh, A.; Ghobakhloo, S.; Abdolshahi, A.; Marvdashti, L. M.; Zeinali, M. K.; Ashhad, S.; Koomesh. 21, 381-386, 2019.
- [6] Liu, J.; Liu, Y.; Liu, N.; Han, Y.; Zhang, X.; Huang, H.; Lifshitz, Y.; Lee, S.T.; Zhong, J.; Kang, Z.; Science 347, 970-974, 2015.
- [7] Uyguner-Demirel, C.S.; Bekbolet, M.; Chemosphere 84, 1009-1031, 2011.

- [8] Zhang, C.; Li, Y.; Shuai, D.; Shen, Y.; Xiong, W.; Wang, L.; *Chemosphere* 214, 462-479, 2019.
- [9] Jiang, L.; Yuan, X.; Pan, Y.; Liang, J.; Zeng, G.; Wu, Z.; Wang, H.; *Appl. Catal. B-Environ.* 217, 388-406, 2017.
- [10] Inagaki, M.; Tsumura, T.; Kinumoto, T.; Toyoda, M.; *Carbon* 141, 580-607, 2019.
- [11] Klopogge, J. T.; *Cham.* 41-96, 2019.
- [12] Sun, Z.; Li, C.; Du, X.; Zheng, S.; Wang, G.; *J. Colloid Interface Sci.* 511, 268-276, 2018.
- [13] Sholl, D.S.; Steckel, J.A.; “Density functional theory: a practical introduction” John Wiley & Sons, Canada, 2011.
- [14] Li, Y.; Li, S.G.; Wang, J.; Li, Y.; Ma, C.H.; Zhang, L.; *Russ. J. Phys. Chem. A.* 88, 2471–2475, 2014.
- [15] Zhang, Q.; Yan, Z.; Ouyang, J.; Zhang, Y.; Yang, H.; Chen, D.; *Appl. Clay Sci.* 157, 283-290, 2018.
- [16] Wang, A.; Wang, C.; Fu, L.; Wong-Ng, W.; Lan, Y.; *Nanomicro Lett.* 9(4), 1-21, 2017.
- [17] Sun, D.; Yang, W.; Zhou, L.; Sun, W.; Li, Q.; Shang, J.K.; *Appl. Catal. B Environ.* 182, 85–93, 2016.

## پیش تغلیظ و اندازه‌گیری فنیتروتیون در نمونه‌های آبی و سبزیجات به روش میکرو استخراج مایع پخشی با امواج فراصوت برپایه به‌کارگیری حلال‌های آلی با چگالی کمتر از آب

فائزه خلیلیان<sup>۱\*</sup> و محمد رضایی<sup>۲</sup>

۱. دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره)، تهران، ایران.

۲. استادیار شیمی تجزیه، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران.

دریافت: دی ۹۸ بازنگری: خرداد ۹۹ پذیرش: خرداد ۹۹

### چکیده

حشره‌کش‌ها پس از استفاده می‌توانند در مواد غذایی باقی بمانند و در محیط، خاک سطحی و آب زیر زمینی گسترش یابند. حضور باقیمانده حشره‌کش‌ها در مواد غذایی یکی از نگرانی‌های مهم برای مصرف‌کنندگان است و آن‌ها در دراز مدت اثرات نامطلوبی بر سلامت انسان دارند. در این پژوهش، یک روش میکرو استخراج مایع پخشی با امواج فراصوت برپایه به‌کارگیری حلال‌های آلی با چگالی کمتر از آب برای استخراج و اندازه‌گیری حشره‌کش فنیتروتیون در نمونه‌های سبزی و آب توسعه داده شد. عامل‌های موثر بر استخراج شامل نوع و حجم حلال استخراج‌کننده، دما، قدرت یونی و زمان جداسازی با گریزانه بررسی و بهینه‌سازی شدند. در شرایط بهینه استخراج، منحنی واسنجی در گستره ۲/۰ تا ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر در نمونه آبی و در گستره ۰/۰۲ تا ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم در نمونه گیاه به‌دست آمد. قابلیت کاربرد روش در استخراج و اندازه‌گیری فنیتروتیون در نمونه سبزی و آب به‌طور موفقیت‌آمیزی مورد ارزیابی قرار گرفت.

**واژه‌های کلیدی:** فنیتروتیون، میکرواستخراج مایع پخشی با امواج فراصوت، دستگاه سوانگاری گازی

### مقدمه

دلایل پیامدهای بهداشتی و اقتصادی لازم است. از این رو، برنامه‌های پیش در مواد غذایی در راستای اطمینان از مقدار مجاز باقیمانده سم‌ها و مقدار دریافت از طریق رژیم غذایی در بسیاری از کشورها پیوسته انجام می‌شود [۳] تا [۵].

فنیتروتیون<sup>۱</sup> حشره‌کشی بی‌سامان از گروه ارگانو فسفره است که با چگونگی اثر تماسی و گوارشی طیف وسیعی از آفات مانند ملخ‌ها، شته‌ها و سن‌ها را واپایش می‌کند [۱] و [۲]. پیش باقیمانده این سم و دیگر سم‌ها در مواد غذایی به

1. Fenitrothion

کلروفرم هم سمی و هزینه بر است برای استخراج فنیتروتیون در نمونه های آبی [۲۰] و برای استخراج سمهای ارگانوفسفره در نمونه های آب سیب استفاده شد [۲۱]. در سال ۲۰۱۷ نیز، همین روش برای استخراج سموم ارگانوفسفره در نمونه های آبی و عسل با کلروبنزن به عنوان حلال استخراج کننده و از سورفکتانت به عنوان امولسیفایر استفاده شد [۲۳]. در سال ۲۰۱۳ استخراج فراصوت تحت کنترل دما به همراه میکرواستخراج مایع-مایع با کمک گرداب<sup>۶</sup> برای استخراج سموم ارگانوفسفره در نمونه های نوشیدنی توسعه داده شد و از حلال استخراج کننده کلروبنزن استفاده شد [۲۲]. در سال ۲۰۱۶ روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با کمک فراصوت برای استخراج سمهای ارگانوفسفره در نمونه های گیاهی با کلروفرم به عنوان حلال استخراج کننده و استون به عنوان حلال پخش کننده استفاده شد [۲۴].

در سال ۲۰۱۳ میکرواستخراج مایع-مایع با کمک گرداب و با امولسیفایر سورفکتانت و حلال استخراج کننده تولوئن برای استخراج فتالات استر توسعه داده شد [۲۵]. همچنین، با طراحی یک ظرف ویژه، میکرواستخراج مایع-مایع با کمک گرداب و با امولسیفایر سورفکتانت و حلال استخراج کننده تولوئن برای استخراج سمهای ارگانوفسفره در نمونه های آبی توسعه داده شد [۲۶]. در حالی که بسیاری از حلال های رایج در LLE چگالی کمتر از آب دارند. در سال ۲۰۰۹ صالح و همکارانش روش میکرواستخراج مایع پخشی به کمک فراصوت با حلال های سبکتر از آب را برای استخراج ترکیب های آروماتیک حلقوی استفاده کردند [۲۷]. در این پژوهش، کاربرد روش میکرواستخراج مایع پخشی به کمک فراصوت با حلال های سبکتر از آب برای پیش تغلیظ و اندازه گیری فنیتروتیون در نمونه های آبی و سبزیجات بررسی شد.

برای تعیین فنیتروتیون از دستگاه سوانگاری گازی [۶] و سوانگاری مایع با آشکارساز آرایه دیودی (HPLC) [۷] و یا آشکارسازهای الکتروشیمیایی [۸] استفاده می شود. برای استخراج و تمیز کردن این سم از روش استخراج با فاز جامد (SPE<sup>۱</sup>) و استخراج مایع-مایع (LLE<sup>۲</sup>) [۹ و ۱۰] و میکرواستخراج با فاز جامد (SPME<sup>۳</sup>) [۱۱] می توان استفاده کرد. از روش SPME برای استخراج و تعیین فنیتروتیون با به کارگیری SPME-GC در آب [۱۲]، میوه های متفاوت [۱۳] و سبزیجات [۱۴] استفاده شده است. در سال ۲۰۰۸، Rgueiro و همکارانش از فرم کوچک شده روش استخراج مایع-مایع به کمک فراصوت برای بهره مندی از مزایای روش های استخراج مایع-مایع به کمک فراصوت و میکرواستخراج مایع-مایع پخش (DLLME<sup>۴</sup>) استفاده کردند [۱۵ و ۱۶]. آن ها روش جدیدشان را با عبارت میکرواستخراج مایع پخشی با امواج فراصوت (USAEME<sup>۵</sup>) نام گذاری و از آن برای استخراج و اندازه گیری برخی آلاینده های مهم در نمونه آب های محیطی استفاده کردند.

در سال ۲۰۱۰ از روش USAEME با حلال استخراج کننده کلروبنزن که سمی و هزینه بر است برای استخراج سمهای ارگانوفسفره در نمونه های آبی و آب پرتقال استفاده شد [۱۷]. همچنین، از روش in-syringe USAEME برای استخراج سمهای ارگانوفسفره در نمونه های آبی توسعه داده شد و از یک سرنگ شیشه ای ۵ میلی لیتری برای انجام استخراج استفاده شد [۱۷]. در پژوهش دیگری در سال ۲۰۱۰ از کلروبنزن به عنوان حلال استخراج کننده و از سورفکتانت به عنوان امولسیفایر استفاده شد [۱۹]. از روش USAEME با حلال استخراج کننده

1. Solid-phase extraction (SPE)  
3. Solid-phase microextraction (SPME)  
5. Ultrasound-assisted emulsification microextraction (USAEME)

2. Liquid-liquid extraction (LLE)  
4. Dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME)  
6. Vortex-assisted liquid-liquid microextraction



## بخش تجربی

## مواد و روش‌ها

استاندارد فنیتروتیون با درجه خلوص تجزیه‌ای از شرکت مرک تهیه شد. محلول استاندارد فنیتروتیون از راه افزودن مقادیر مناسب از استاندارد سم در متانول (1000 ppm) و محلول‌های رقیق‌تر در آب دوبار تقطیر تهیه شدند. تولوئن، ۱-اکتانول، ۱-دودکانول، n-هگزان و سیکلوهاگزان از شرکت مرک خریداری شدند. بقیه مواد شیمیایی مورد استفاده از درجه خلوص تجزیه‌ای و یا خالص‌ترین درجه قابل دسترس انتخاب شدند. ظروف پلاستیکی و شیشه‌ای مورد استفاده در این کار با استون و آب دوبار تقطیر شسته شدند.

## دستگاه‌ها

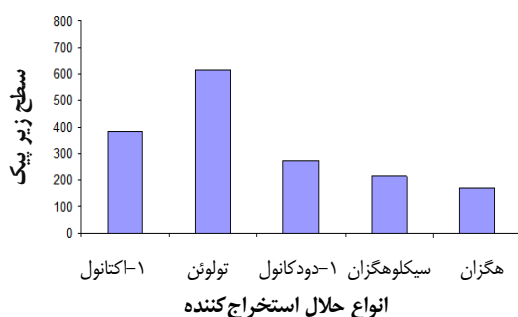
یک حمام آب فراصوت (Techno-Gas SPA) با توان ۰/۱۳۸ کیلووات و فرکانس ۴۰ کیلوهرتز مجهز به سامانه کنترل دما، ساخت کشور ایتالیا برای پخش حلال آلی به‌کار گرفته شد. سرنگ‌های هامیلتون ۱۰۰ و ۲۵ میکرولیتری Bonaduz (سوئیس) برای تزریق حلال آلی مورد استفاده قرار گرفتند. استخراج‌ها در ظرف‌های گریزانه ویژه‌ای که برای این منظور در آزمایشگاه طراحی و توسط کارگاه شیشه‌گری دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شریف (تهران) ساخته شد، انجام شدند. یک سرنگ هامیلتون گازی ۱۰ میکرولیتری برای جمع‌آوری حلال آلی شناور در سطح نمونه و تزریق آن به دستگاه GC-FID مورد استفاده قرار گرفت. جداسازی و اندازه‌گیری سم فنیتروتیون با یک دستگاه سوانگاری گازی مدل ۷۸۹۰ ساخت کمپانی Agilent مجهز به سامانه تزریق Split/Splitless و آشکارساز یونش شعله-ای انجام شد. یک ستون موئین HP-5 از جنس سیلیکای مذاب با طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۳۲ میلی‌متر و ضخامت فیلم ساکن ۰/۲۵ میکرومتر برای جداسازی سم فنیتروتیون به‌کار گرفته شد. هلیوم با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹٪ به‌عنوان گاز حامل با سرعت جریان ثابت ۲ ml/min مورد استفاده قرار

گرفت. دمای محل تزریق و آشکارساز به ترتیب ۲۵۰ و ۲۸۰ °C تنظیم شد و تزریق‌ها در مد Split less انجام شدند. برنامه دمایی ستون سوانگار برای جداسازی نمونه‌ها به این ترتیب بود که از ۷۰ °C آغاز و پس از ۱ دقیقه دمای ستون با سرعت ۱۰ °C/min به ۲۸۰ °C رسانده شد و ۱ دقیقه در این دما باقی‌ماند.

## میکرواستخراج مایع پخشی با امواج فراصوت

ظروف به‌کار گرفته‌شد در این کار به گونه‌ای طراحی و ساخته شدند که امکان جمع‌آوری مقادیر میکرولیتری از حلال آلی شناور در سطح نمونه را فراهم می‌آوردند. طرحواره ظرف طراحی‌شده برای انجام میکرواستخراج در شکل ۱ نشان داده شده است. این ظروف مجهز به دهانه مخروطی متصل به یک لوله موئین بودند. در کنار دهانه مخروطی، یک لوله جانبی با قطر داخلی ۳ میلی‌متر قرار دارد که برای افزودن آب مقطر پس از جداسازی با گریزانه برای بالابردن حلال آلی به درون لوله موئین و نیز برای شویش آسانتر ظرف به‌کار گرفته‌شد. برای استخراج ابتدا ۱۳ میلی‌لیتر از نمونه مورد آزمایش از طریق لوله جانبی به درون ظروف ویژه استخراج ریخته شد به طوری که سطح مایع در میانه دهانه مخروطی ظرف قرار گرفت. با یک سرنگ ۲۵ میکرولیتری، مقدار مناسبی از استاندارد فنیتروتیون از راه لوله موئین به درون نمونه افزوده شد. ظرف حاوی نمونه در داخل حمام فراصوت قرار گرفت و با روشن کردن حمام، ۱۴ میکرولیتر از حلال آلی (تولوئن) به آرامی با یک سرنگ هامیلتون ۲۵ میکرولیتری از راه لوله موئین مرکزی به درون نمونه تزریق شد. حلال آلی در حین خروج از انتهای سوزن سرنگ هامیلتون تحت تاثیر امواج فراصوت به داخل نمونه پخش می‌شد و امولسیون از حلال آلی در فاز آبی پدید می‌آورد که سطح تماس دو فاز را به شدت افزایش می‌داد. پس از پایان تزریق حلال آلی، نمونه به مدت ۳۰ ثانیه در حمام آبی فراصوت در دمای محیط نگهداشته شد. سپس، فازهای آبی و

صورت گرفته با حلال تولوئن به مقدار قابل توجهی بیشتر از مقادیر استخراج شده با حلال های دیگر بود (شکل ۲). از طرفی، گران روی کمتر تولوئن در مقایسه با دیگر حلال ها، فرایند تزریق و پخش حلال آلی را با زمان کمتر و کارایی بیشتر امکان پذیر کرد. برپایه نتیجه های به دست آمده، حلال تولوئن به عنوان حلال استخراجی انتخاب و به کار گرفته شد.



شکل ۲ تاثیر حلال های متفاوت استخراجی بر استخراج آنالیت

#### بهینه سازی حجم حلال استخراجی مورد نظر

تاثیر حجم حلال استخراجی بر کارایی استخراج ترکیب مورد نظر در چهار سطح و در گستره ۱۲ تا ۳۵ میکرولیتر مورد مطالعه قرار گرفت. فرایند استخراج برپایه آنچه پیش از این توضیح داده شد، انجام گرفت و تنها عاملی که در این آزمایش تغییر یافت، حجم حلال استخراجی بود. حجم های کمتر از ۱۰ میکرولیتر به طور کامل در محلول آبی حل شدند. از طرفی دیگر با توجه به قطر دهانه لوله موئین و قطر خارجی سوزن سرنگ های هاملتون، کمترین حجم حلال آلی قابل جمع کردن ۲ میکرولیتر بود. با در نظر گرفتن حالیت تولوئن در نمونه آبی و کارایی جمع آوری آن، مقدار ۱۲ میکرولیتر از این حلال لازم بود تا حجم نهایی ۲ میکرولیتر به دست آید. شکل ۳ سطوح زیر پیک سم فنیتروتیون را بر حسب حجم های متفاوت در گستره ۱۲ تا ۳۵ میکرولیتر را نشان می دهد. همان طور که از شکل

آلی با دستگاه گریزان با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه در مدت ۵ دقیقه از هم جدا شدند. پس از جداسازی دو فاز، چندین میکرولیتر آب دوبار تقطیر از طریق لوله جانبی وارد محلول نمونه شد تا حلال آلی معلق در سطح نمونه به داخل لوله موئین با یک سرنگ هاملتون گازی ۱۰ میکرولیتری جمع آوری و ۲ میکرولیتر از آن برای تجزیه به دستگاه GC-FID تزریق شود.



شکل ۱ طرحواره ظرف طراحی شده برای انجام میکرواستخراج

#### نتیجه ها و بحث

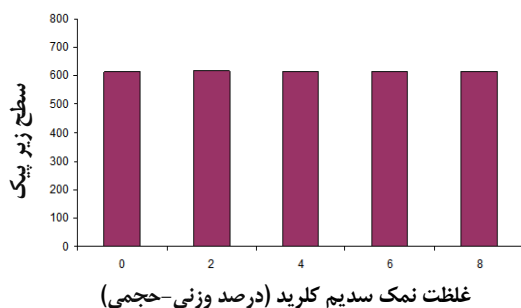
##### انتخاب حلال استخراجی مناسب

مراحل استخراج برای بهینه سازی نوع حلال استخراج کننده مانند بخش پیشین است. حلال های استفاده شده شامل تولوئن (۱۴ میکرولیتر) - اکتانول (۲۰ میکرولیتر)، ۱-دودکانول (۱۲ میکرولیتر)، هگزان (۱۷ میکرولیتر) و سیکلوهگزان (۱۸ میکرولیتر) هستند. نتیجه های به دست آمده از تجزیه ها نشان داد که مقدار استخراج های

جذب بیشتر امواج فراصوت، کاهش توان پدیده حفره‌سازی و در نتیجه کاهش کارایی پدیده پخش حلال آلی و استخراج آنالیت‌های موردنظر داشت. نتیجه‌های تجزیه (شکل ۴) نشان داد که بازیابی استخراج سم فنیتروتیون با افزایش غلظت نمک تغییر چندانی نکرد. بنابراین، آزمایش‌های بعدی در نبود حضور نمک انجام شد.

جدول ۱ گرانروی حرکتی حلال پس از افزودن نمک

گرانروی حلال (میلی‌متر مربع بر ثانیه)	غلظت نمک سدیم کلرید (درصد وزنی-حجمی)
۰٫۶۵	۰
۰٫۶۷	۲
۰٫۶۹	۴
۰٫۷۱	۶
۰٫۷۳	۸



شکل ۴ اثر افزایش نمک بر روی کارایی استخراج

#### بررسی اثر دمای حمام فراصوت

دما می‌تواند بر کارایی پخش مکانیکی حلال آلی در فاز آبی، مقدار ضریب توزیع گونه‌ها بین دو فاز و سرعت انتقال جرم گونه‌های موردنظر از فاز آبی به فاز آلی تاثیر بگذارد. برای بررسی چگونگی این تاثیر بر استخراج، دماهای متفاوت در گستره ۲۰ تا ۵۰ °C مورد آزمون قرار گرفتند. شکل ۵ نتیجه‌های به‌دست آمده از بررسی دما بر کارایی استخراج را نشان می‌دهد. در روش پیشنهادی به‌دلیل سطح تماس بسیار

مشخص است، سطوح زیر پیک مربوط به سم فنیتروتیون در فاز آلی یا به عبارتی دیگر غلظت آن‌ها در فاز آلی با افزایش حجم این فاز به دلیل رقیق شدن، کاهش یافت. نتیجه‌ها نشان داد که بیشترین تغلیظ و بنابراین، بهترین حساسیت با ۱۲ میکرولیتر حلال آلی در فرایند استخراج به‌دست آمد. با توجه به اینکه جمع‌آوری ۲ میکرولیتر حلال آلی شناور در سطح نمونه از نظر عملی مشکل بود و همچنین، تکرارپذیری غیر مطلوبتری را هم از نظر حجم جمع‌شده و هم سطوح زیر پیک ایجاد می‌کرد، ۱۴ میکرولیتر به‌عنوان حجم بهینه برای ادامه کار انتخاب شد.



شکل ۳ تاثیر حجم حلال استخراج کننده

#### بررسی اثر قدرت یونی

اثر غلظت نمک سدیم کلرید در نمونه بر استخراج در گستره غلظتی صفر تا ۸ درصد وزنی-حجمی بررسی شد. فرایند استخراج برپایه آنچه در بخش پیشین توضیح داده شد، انجام گرفت. روش افزایش قدرت یونی برای بهبود استخراج ترکیب‌های آلی از نمونه‌های آبی به‌طور گسترده‌ای در روش‌های استخراج مایع-مایع، میکرو استخراج با حلال و میکرواستخراج با فاز جامد به‌کارگرفته می‌شود. افزایش نمک در این روش‌ها بیشتر موجب کاهش حلالیت آنالیت‌های آلی در محلول آبی شده و در نتیجه کارایی استخراج این ترکیبات به فاز آلی را افزایش می‌دهد. از طرفی دیگر، با افزایش نمک به نمونه، گرانروی آن افزایش یافت (جدول ۱) که منجر به

### کارایی تجزیه‌ای روش (نمونه آبی)

ارقام شایستگی روش پیشنهادی شامل گستره خطی، حد تشخیص و دقت برای استخراج ترکیب مورد نظر از نمونه در شرایط بهینه ارزیابی شدند. نتیجه‌های به دست آمده از این ارزیابی در جدول ۲ نشان داده شده است. منحنی واسنجی در گستره غلظتی ۲/۰ تا ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر در نمونه آبی برای سم فنیتروتیون به دست آمد. حد تشخیص روش در نمونه آبی بر پایه نسبت نشانک به نوفه برابر با ۳، برابر ۰/۱ میکروگرم بر لیتر برای آنالیت به دست آمد. دقت روش پیشنهادی (USAEME-GC-FID) در نمونه آبی به صورت تکرارپذیر در یک روز و به صورت درصد انحراف استاندارد نسبی مورد مطالعه قرار گرفت که برابر ۸/۲٪ است.

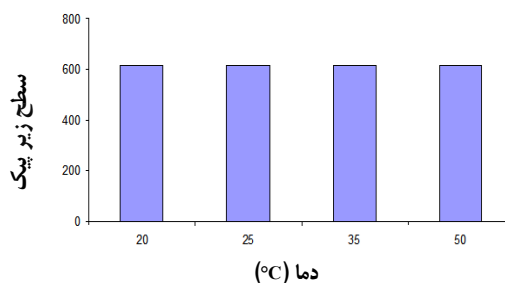
جدول ۲ ارقام شایستگی روش پیشنهادی برای تعیین آنالیت در نمونه آبی

نمونه	گستره خطی (میکروگرم بر لیتر)	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	انحراف استاندارد نسبی (پنج بار تکرار) (%)	ضریب تعیین
آبی	۲۰-۱۰۰	۰/۱	۸/۲	۰/۸۹۶۷

### بررسی نمونه (آب) حقیقی

نمونه حقیقی مورد مطالعه در این کار شامل آب دریای خزر (منطقه‌ای از آمل) بود. نمونه‌های مذکور آب، در ظرف‌های شیشه‌ای کهربایی رنگ جمع‌آوری (بدون فضای فوقانی) و در دمای ۴ °C و به دور از نور نگهداری شدند. نتیجه‌های به دست آمده از این بررسی در جدول ۳ ارائه شده است که نشان می‌دهد سم فنیتروتیون در نمونه‌های مورد مطالعه دیده نشدند. برای بررسی اثر بافت نمونه مورد مطالعه بر کارایی روش پیشنهادی، استاندارد سم فنیتروتیون در سطح غلظتی ۵ میکروگرم بر لیتر به نمونه افزوده شد. مقادیر به دست آمده برای بازیافت نسبی نشان می‌دهد که بافت نمونه مورد مطالعه تاثیر کمی بر کارایی استخراج دارد.

بالای فازهای آلی و آبی، عامل محدودکننده سرعت انتقال جرم وجود نداشته و بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که کارایی استخراج آنالیت نیز تحت تاثیر تغییرات دمایی در گستره مورد مطالعه قرار نمی‌گیرد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که دما تأثیری بر تغییر بازده استخراج آنالیت ندارد. بنابر نتیجه‌های به دست آمده از این بخش، آزمایش‌های بعدی در دمای محیط انجام شدند.

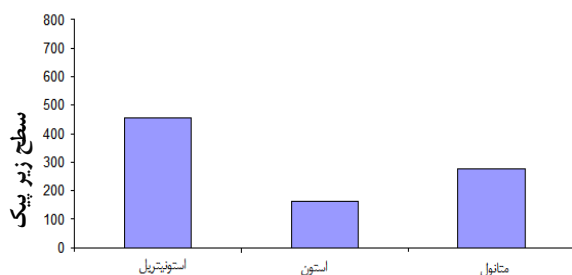


شکل ۵ اثر دما بر کارایی استخراج

### اثر زمان جداسازی با گریزانه

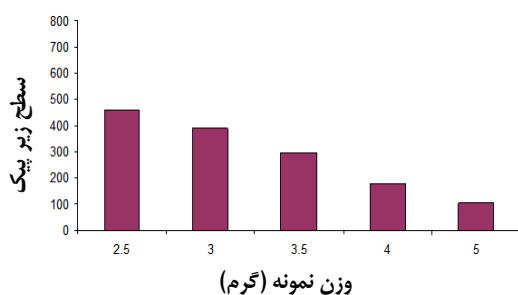
منظور از زمان استخراج مدتی است که نمونه در فاصله زمانی بین تزریق فاز استخراج‌کننده و قرار گرفتن در دستگاه گریزانه، کدر بماند. عمل جداسازی با گریزانه برای شکستن امولسیون به دست آمده از پخش حلال آلی در فاز آبی و تسریع جداسازی دو فاز انجام شد. مدت‌های گریزانه در گستره ۲ تا ۱۰ دقیقه با سرعت چرخش ۳۵۰۰ rpm مورد ارزیابی قرار گرفتند.

نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که حجم حلال آلی جمع شده با افزایش زمان، افزایش یافت. در زمان‌های طولانی‌تر (بیشتر از ۱۰ دقیقه)، حجم تولوئن جمع شده به دلیل تبخیر این حلال از سطح نمونه، کاهش یافت. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از این بخش، مدت ۱۰ دقیقه به عنوان مقدار بهینه انتخاب و در ادامه مورد استفاده قرار گرفت.



حلال استخراج کننده

شکل ۶ اثر حلال‌های متفاوت استخراجی برای استخراج آنالیت از گیاه



وزن نمونه (گرم)

شکل ۷ اثر وزن نمونه گیاه برای استخراج آنالیت از گیاه

کارایی استخراج با افزودن مقداری آب به حلال استونیتریل زیاد شد. بنابراین، نسبت‌های حجمی متفاوت استونیتریل با آب برای استخراج آنالیت از گیاه مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۴ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نسبت حجمی ۲ به ۳ از استونیتریل و آب بیشترین کارایی استخراج به دست می‌آید. بنابراین، در دنباله کار این نسبت حجمی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۳ نتیجه‌های به دست آمده از تجزیه نمونه آبی دریای خزر منطقه آمل برای تعیین آنالیت

نمونه	غلظت فنیتروتیون به دست آمده (میکروگرم در لیتر) $\pm$ انحراف استاندارد (۳ بار تکرار)	باز یافت نسبی (%)
پیش از افزایش سم	یافت نشد.	-
پس از افزودن سم (۵ میکروگرم در لیتر)	$4.65 \pm 0.40$	۹۳.۰

کارایی تجزیه‌ای روش (نمونه گیاه)

نمونه گیاه ریحان، پس از شستن، تکه تکه شده و سپس خرد و همگن شد. برای استخراج آنالیت از نمونه گیاه، ابتدا از حلال‌های مثل متانول، استون و استونیتریل استفاده شد. بدین ترتیب که وزن معینی از نمونه گیاه با حجم معینی از این حلال‌ها مخلوط و برای مدتی در داخل دستگاه فراصوت گذاشته شد. سپس، محلول به دست آمده صاف و به عنوان نمونه برای استخراج شبیه بخش پیشین به کار گرفته شد. وزن‌های متفاوتی از گیاه در گستره ۲/۵ تا ۵ گرم و با حلال‌های متفاوت (استون، استونیتریل و متانول) برای استخراج آنالیت از نمونه گیاه مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده از استخراج با کمک حلال‌های استون، استونیتریل و متانول در شکل ۶ آورده شده است. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، استونیتریل دارای کارایی بیشتری برای استخراج آنالیت است. بنابراین، در دنباله کار از استونیتریل استفاده شد.

اثر وزن نمونه گیاه بر روی کارایی استخراج در گستره ۲/۵ تا ۵ گرم مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۷ سطح زیر پیک فنیتروتیون بر حسب وزن نمونه‌های گیاه ریحان را نشان می‌دهد همان‌طور که مشاهده می‌شود با ۲/۵ گرم نمونه بیشترین کارایی به دست آمده است. بنابراین، در دنباله کار ۲/۵ گرم از نمونه گیاه برای استخراج استفاده شد.

غلظتی ۰/۰۵ میلی گرم بر کیلوگرم به نمونه افزوده شد. مقادیر محاسبه شده برای بازیافت نسبی نشان می دهد که بافت نمونه مورد مطالعه تاثیر کمی بر روی کارایی استخراج دارد.

جدول ۶ نتیجه های به دست آمده از تجزیه نمونه ریحان گیاه سبز منطقه امل برای تعیین آنالیت

نمونه	غلظت فنیتروتیون به دست آمده (میلی گرم بر کیلوگرم) ± انحراف استاندارد (۳ بار تکرار)	بازیافت نسبی (%)
پیش از افزایش سم	یافت نشد.	-
پس از افزودن سم (۰/۰۵ میلی گرم بر کیلوگرم)	۰/۰۰۴ ± ۰/۰۴۲	۸۴٫۰

روش پیشنهادی با سایر روش ها در جدول ۷ مقایسه شده است. این جدول نشان می دهد که زمان استخراج در روش پیشنهادی در مقایسه با روش های SPME [۲۹] و SDME [۲۸] خیلی کوتاه و مصرف حلال های آلی سمی و گران قیمت نیز در مقایسه با روش SDME [۲۸] کمتر است. گستره خطی و حد تشخیص روش پیشنهادی بدون استفاده از آشکارسازهای بسیار حساس و گران طیف سنجی جرمی (MS) و آشکارساز فتومتر شعله ای (FPD) قابل مقایسه با سایر روش ها است. همچنین، در مقایسه با روش مرجع [۱۷]، در روش پیشنهادی با طراحی ظرف ویژه استخراج، امکان استفاده از حلال های آلی با چگالی کمتر از آب که سمیت و هزینه کمتری دارند، فراهم می شود. در روش مرجع [۱۷] کلروبنزن که حلال سمی تر و با هزینه بیشتر است به عنوان حلال استخراج کننده به کار گرفته شده و فقط در نمونه های آبی کاربرد روش، توسعه داده شده است. همچنین، در مقایسه با روش کار مرجع [۲۶]، روش پیشنهادی نیازی به ماده سطح فعال برای کارایی بیشتر استخراج ندارد و طراحی ظرف استخراج کار پیشنهادی ساده تر و آسان تر است. کاربرد روش مرجع [۲۶] فقط در نمونه های آبی توسعه یافته است. در

سال پانزدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۰

جدول ۴ اثر نسبت های متفاوت حجمی استونیتریل و آب بر استخراج آنالیت

نسبت حلال (آب : استونیتریل)	سطح زیر پیک
۲:۳	۴۵۸
۱:۴	۱۳۱
۳:۲	۳۴۰
۴:۱	۲۳۵

ارقام شایستگی روش پیشنهادی USAEME شامل گستره خطی، حد تشخیص و دقت برای استخراج ترکیب مورد نظر از نمونه گیاه در شرایط بهینه ارزیابی شدند. نتیجه های به دست آمده از این ارزیابی در جدول ۵ نشان داده شده است. منحنی واسنجی در گستره غلظتی ۰/۰۲ تا ۲۰ میلی گرم بر کیلوگرم در نمونه گیاه برای آنالیت به دست آمد. حد تشخیص روش در نمونه گیاه بر پایه نسبت نشانک به نوفه برابر با ۳، ۰/۰۰۴ میلی گرم بر کیلوگرم برای آنالیت به دست آمد. دقت روش پیشنهادی (USAEME- GC-FID) در نمونه گیاه به صورت تکرارپذیر در یک روز و به صورت درصد انحراف استاندارد نسبی مورد مطالعه قرار گرفت که برابر ۱۰/۳ درصد برای آنالیت است.

جدول ۵ ارقام شایستگی روش پیشنهادی برای تعیین آنالیت در نمونه گیاهی

نمونه	گستره خطی (میکروگرم بر لیتر)	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	انحراف استاندارد نسبی (پنج بار تکرار) (%)	ضریب تعیین
گیاه	۰/۰۲-۰/۲۰	۰/۰۰۴	۱۰/۳	۰/۹۹۱۰

بررسی تجزیه نمونه های حقیقی (نمونه گیاه)

نتیجه های به دست آمده از تجزیه نمونه گیاه در جدول ۶ ارایه شده است، که نشان می دهد فنیتروتیون در نمونه مورد مطالعه دیده نشد. برای بررسی اثر بافت نمونه مورد مطالعه بر روی کارایی روش پیشنهادی، استاندارد فنیتروتیون در سطح

نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی (JARC)

نهایت، کار حاضر برای نخستین بار در نمونه‌های سبزیجات و آبی توسعه داده شد و گزارشی از توسعه روش USAEME و آبی توسعه داده شد و گزارشی از توسعه روش USAEME وجود ندارد.

جدول ۷ مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش‌ها برای استخراج فنیتروتیون

روش‌ها	زمان استخراج (دقیقه)	گستره خطی (میکروگرم بر لیتر)	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	انحراف استاندارد نسبی (%)	مرجع
USAEME-GC-FPD*	حدود ثانیه	۰٫۵-۲٫۵	۹٫۳ (نانوگرم بر لیتر)	۱۱٫۷	[۱۷]
SDME**-GC-MS	۱۵	۰٫۵-۱۰۰	۰٫۰۶۸	۸٫۶	[۲۸]
DA-VSLLME***-GC-FPD	۱	۰٫۱-۵۰	۰٫۰۱۰	۴٫۸	[۲۶]
SPME-GC-FPD	۳۰	۰٫۵-۱۰۰	۰٫۲۱۸	۱٫۸	[۲۹]
USAEME-GC-FID	حدود ثانیه	۲-۱۰۰	۰٫۱۰۰	۸٫۲	کار پیشنهادی

\* Flame photometric detector (FPD)

\*\* Single-drop microextraction (SDME)

\*\*\* Home-made extraction device assisted vortex-assisted surfactant-enhanced-emulsification liquid-liquid microextraction (DA-VSLLME)

ایجاد نتایج دقیق‌تر و روشی مقاوم‌تر شد. کارایی روش پیشنهادی بر استخراج حشره‌کش فنیتروتیون در نمونه‌های آب و گیاه ریحان (منطقه‌ای از آمل) مورد ارزیابی قرار گرفت. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که روش ارائه شده در این مطالعه، روشی کارا، سریع، ساده و ارزان است که می‌تواند مکملی برای روش‌های ارائه شده مشابه با به‌کارگیری حلال‌های سنگین‌تر از آب برای تجزیه آلاینده‌های آلی در نمونه آب‌های محیطی و سبزیجات باشد.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش، از حلال‌هایی با چگالی کمتر از ۱/۰ g/ml در روش میکرواستخراج مایع پخشی با امواج فراصوت برای استخراج حشره‌کش فنیتروتیون استفاده شد. ظروف استخراج ویژه‌ای برای انجام مراحل نامیزه‌سازی، جداسازی با گریزانه و جمع‌آوری حلال آلی شناور در سطح نمونه به‌کار گرفته شد. نتیجه‌های بهینه‌سازی نشان داد که قدرت یونی و دمای استخراج تاثیری بر کارایی استخراج نداشتند. وابسته‌نبودن کارایی استخراج به عامل‌های مذکور منجر به

## مراجع

- [1] Krol, W.J.; Arsenault, T.L.; Pylypiw, H.M.; Mattina, M.J.I.; J. Agric. Food Chem. 48, 4666-4670, 2000.
- [2] Torres, C.M.; Pico, Y.; Manes, J.; J. Chromatogr. A 754, 301-331, 1996.
- [3] Helferich, W.; "Food Toxicology", CRC, USA, 2001.
- [4] List of permitted pesticides in the country, Plant protection organization, 1378.
- [5] Hotchkiss, J.H.; Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 31, 191-203, 1992.
- [6] Li, J.; Sander son, R.D.; Jacobs, E.P.; J. Membrane. Sci. 205, 247-257, 2002.
- [7] Farmer, A.D.; Collings, A.F.; Jameson, G.J.; Intern. J. Mineral. Proc. 60, 101-113, 2000.
- [8] Fernandez-Perez, V.; Tapiador, J.; Martin, A.; Luque de Castro, M.D.; Innov. Food Sci. Emerging Technol. 5, 361-368, 2004.

- [9] Priego-Capote, F.; Luque de Castro, M.D.; Trends Anal. Chem. 23, 644-653, 2004.
- [10] Luque-Garcia, J.L.; Luque de Castro, M.D.; Trends Anal. Chem. 22, 41-47, 2003.
- [11] Solich, P.; Polydorou, C.K.; Koupparis, M.A.; Efstathiou, C.E.; J. Pharm. Biomed. Anal. 22, 781-789, 2000.
- [12] Bermejo-Barrera, P.; Muniz-Naveiro, O.; Moreda-Pineiro, A.; Bermejo-Barrera, A.; Anal. Chim. Acta 439, 211-227, 2001.
- [13] Luque de Castro, M.D.; Luque-Garcia, J.L.; "Acceleration and Automation of Solid Treatment sample", Elsevier, Netherlands, 2002.
- [14] Vieira, M.A.; Ribeiro, A.S.; Dias, L.F.; Curtius, A.J.; Spectrochim. Acta B 60, 643-652, 2005.
- [15] Caldeira, I.; Pereira, R.; Climaco, M.C.; Belchior, A.P.; De Sousa, R.B.R.B.; Anal. Chim. Acta 513, 125-134, 2004.
- [16] Regueiro, J.; Llompart, M.; Garcia-Jares, C.; Garcia-Monteagudo, J.C.; Cela, R.; J. Chromatogr. A 1190, 27-38, 2008.
- [17] Rezaee, M.; Assadi, Y.; Milani Hosseini, M.R.; Aghaee, E.; Ahmadi, F.; Berijani, S.; J. Chromatogr. A 1116, 1-9, 2006.
- [18] Saleh, A.; Yamini, Y.; Faraji, M.; Rezaee, M.; Ghambarian, M.; J. Chromatogr. A 1216, 6673-6679, 2009.



## تهیه نانوکاتالیست مغناطیسی ناهمگن بر پایه گرافن اکسید کاهش یافته با ذره‌های نیکل و کبالت و بررسی فعالیت آن در واکنش‌های جفت‌شدن هک، سونوگاشیرا و احیای ۴-نیتروفل

عبدالرضا ابری<sup>۱\*</sup> و فروغ مطلوبی<sup>۲</sup>

۱. دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران  
۲. دانش آموخته کارشناسی ارشد شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

دریافت: آبان ۹۸ بازنگری: مهر ۹۹ پذیرش: آذر ۹۹

### چکیده

در این پژوهش، نانوذره‌های فلزی نیکل و کبالت به روش تک‌ظرفی و سبز بر روی بستر گرافن اکسید تهیه و با روش‌های طیف‌شناسی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی پوششی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) شناسایی و کارایی آن در واکنش کاهش ۴-نیتروفل، واکنش‌های جفت‌شدن هک و سونوگاشیرا بررسی شد. درصد تبدیل واکنش‌دهنده‌ها با به‌کارگیری طیف‌شناسی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) و سوانگاری گازی (GC) محاسبه شد. نتیجه‌ها نشان داد که ذره‌های مغناطیسی نیکل و کبالت با اندازه در حدود ۲۰ تا ۴۰ نانومتر به‌طور یکنواخت بر نانوصفحه‌های گرافن اکسید قرار گرفته و واکنش‌های آلی تحت تاثیر کاتالیست حاوی نیکل و کبالت در شرایط بهینه با بازده بالا قابل انجام است. با توجه به رفتار فرومغناطیس این نانوکاتالیست‌ها، قابلیت جدا شدن و چندین مرتبه استفاده را داشتند و در نتیجه می‌توان از آن به‌عنوان یک کاتالیست مطمئن و موثر در واکنش‌های جفت‌شدن آلی بهره برد.

**واژه‌های کلیدی:** نانوذره نیکل، نانوذره کبالت، گرافن اکسید، جفت‌شدن هک، جفت‌شدن سونوگاشیرا، واکنش کاهش ۴-

نیتروفل

### مقدمه

می‌کنند. از این رو مطالعه نانوکاتالیست‌های مغناطیسی در سال‌های اخیر رشد چشمگیری داشته است. به منظور جبران کمبود سطح فعال در این‌گونه ترکیب‌ها به‌علت تجمع ذره‌ها، استفاده از یک بستر ضروری است. بستر به‌طور معمول یک ساختار متخلخل با سطح فعال بالاست [۱ تا ۴]. با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد گرافن، استفاده از آن به‌عنوان

نانوذره‌های مغناطیسی به‌طور معمول از عنصرهای مغناطیسی مانند آهن، نیکل و کبالت و همچنین، ترکیب‌های شیمیایی آن‌ها تشکیل شده‌اند و به‌دلیل جذب شدن با یک میدان مغناطیسی در صورت استفاده به‌عنوان کاتالیست، امکان جمع‌آوری و خارج‌شدن از محیط واکنش را تسهیل

کاتالیست با نسبت ۳ به ۲ از نیکل و کبالت بیشترین کارایی را در واکنش جفت‌شدن متقاطع سوزوکی در مخلوط حلال DMF و آب، پتاسیم کربنات به‌عنوان باز و دمای ۱۱۰ °C دارد. افزودن برآن، کاتالیست قابلیت ۵ مرتبه استفاده با بازدهی ۹۸٪ بدون کوچکترین تغییر و تخریب در نانوذره‌ها را دارد که نشان‌دهنده کارایی بسیار بالای کاتالیست تهیه شده است [۳۰]. حسین<sup>۳</sup> و همکارانش (۲۰۱۵)، کاتالیست ناهمگن نیکل و گرافن اکسید کاهش‌یافته را برای واکنش جفت‌شدن سونوگاشیرا تهیه کردند. نتیجه کار آن‌ها نشان داد، ذره‌های نیکل با اندازه ۱ تا ۴ نانومتر به‌صورت یکنواخت بر گرافن اکسید توزیع و در حضور آن‌ها، انواع متفاوت آریل-هالیدها و فنیل‌استیلن‌ها با بازده بسیار بالا با یکدیگر جفت شدند. از طرفی به‌علت ویژگی فرومغناطیس، نانوکاتالیست به سادگی قابل خارج‌شدن از محیط را داشت [۳۱]. کریشنا<sup>۴</sup> و همکارانش (۲۰۱۶) نانوچندسازه گرافن اکسید و نانوذره‌های کبالت با شکل کروی و اندازه در حدود ۱۱/۲ نانومتر را به‌منظور کاهش و تخریب رنگ متیلن‌بلو با سدیم‌بورهدیدرید، تهیه کردند. نتیجه پژوهش آن‌ها نشان داد نانوکاتالیست تهیه‌شده بسیار پایدار بود و کارایی بسیار بالایی در حذف رنگ متیلن‌بلو داشت [۳۲].

امروزه واکنش‌های تشکیل پیوند کربن-کربن و کربن-هترواتم نقش بزرگ و مهمی در سنتز ترکیب‌های شیمیایی دارند. با توجه به پژوهش‌های صورت گرفته و کارایی بالای نانوذره‌های نیکل و کبالت، در این کار پژوهشی، نانوکاتالیست حاوی نیکل و کبالت بر سطح گرافن اکسید به روش تک-ظرفی و سبز تهیه و با روش‌های XRD، FESEM، FTIR و VSM<sup>۵</sup> شناسایی شد. سپس کارایی کاتالیستی آن در واکنش کاهش ۴-نیتروفنل و واکنش‌های جفت‌شدن متقاطع هک و

بستر، دریچه جدیدی برای ساخت نانوچندسازه‌های جدید با ویژگی‌های متمایز گشوده است. صفحه‌های گرافن حاوی نانوذره‌های فلزی یک نمونه از چندسازه‌های فلز-کربن جدید است که امروزه به‌علت قابلیت بالا، پژوهش‌های ویژه‌ای بر آن‌ها در حال انجام است. بیشترین مقدار چندسازه‌های گزارش شده در منابع علمی به‌طور عمده شامل فلزهای نجیب همانند طلا [۵ تا ۷]، پلاتین [۸ تا ۱۰] پالادیم [۱۱ تا ۱۳]، نقره [۱۴ تا ۱۶]، روتنیم [۱۷ و ۱۸]، رودیم [۱۹] و ایریدیم [۱۹] است. از طرفی نانوذره‌های فلزهای ارزان‌تر همانند آهن [۲۰ و ۲۱] مس [۲۲ و ۲۳]، نیکل [۲۴] کبالت [۲۵]، ژرمانیم [۲۶] و قلع [۲۷] نیز به منظور تهیه نانوچندسازه‌های فلز-گرافن بررسی شده‌اند. در سال‌های اخیر، نانوذره‌های مغناطیسی نیکل و کبالت به‌دلیل داشتن خواص ویژه مانند ویژگی‌های مغناطیسی، رسانایی گرمایی، فعالیت ویژه شیمیایی و کاربرد بسیار وسیع در تهیه باتری‌های قابل شارژ، کاتالیست و افزودنی به آلیاژها برای افزایش استحکام آن‌ها، در دو دهه اخیر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار شده‌اند به‌طوری‌که نانوذره‌های بسیار زیادی از نیکل و کبالت با ریخت و ویژگی‌های مغناطیسی متفاوت تهیه شده است [۲۸].

آگنو<sup>۱</sup> و همکارانش (۲۰۱۲) نانوکاتالیست حاوی ۳ درصد وزنی نیکل با اندازه ۲ تا ۳ نانومتر را بر گرافن اکسید تهیه و از آن به‌عنوان فوتوکاتالیست در واکنش اکسایش متانول و تولید گاز هیدروژن استفاده کردند. نتیجه کار آنها نشان داد، کاتالیست از کارایی بالایی برای واکنش فوتوکاتالیستی برخوردار است [۲۹]. متین<sup>۲</sup> و همکارانش (۲۰۱۳) ساختار هسته-پوسته نیکل و پالادیم با اندازه ۱۰ نانومتر بر بستر گرافن را برای به‌کارگیری در واکنش جفت‌شدن سوزوکی-میائورا تهیه کردند. نتیجه‌های این پژوهش نشان داد،

1. Agegnehu

2. Metin

3. Hussain

4. Krishna

5. Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

فسفریک اسید با نسبت ۱:۹، ۶ گرم پتاسیم پرمنگنات کم کم افزوده شد تا رنگ محلول از سیاه به سبز تیره تغییر یابد. محلول در دمای ۴۰ تا ۵۰ °C به مدت ۴۸ ساعت همزده شد. رنگ محلول از سبز تیره به قهوه‌ای تغییر یافت. محلول پس از سرد شدن به ۳۰۰ گرم یخ مقطر افزوده و در حین همزدن، آب اکسیژنه به آرامی افزوده شد تا تغییر رنگ آلبالویی به زرد پرتقالی مشاهده شود. محلول گرافن اکسید به دست آمده با گریزان جدا و به ترتیب ۲ مرتبه با محلول ۳۰ درصد هیدروکلریک اسید، اتانول و آب مقطر شسته شد تا pH محلول بالای رسوب به ۴ رسید. رسوب در دمای ۴۰ °C در اون خلأ خشک و گرافن اکسید به رنگ قهوه‌ای تیره به دست آمد.

#### تهیه نانوکاتالیست‌های حاوی نیکل و کبالت

برای تهیه نانوکاتالیست‌های حاوی نیکل و کبالت، ابتدا ۰/۱ گرم گرافن اکسید تهیه شده در ۳۵ میلی لیتر آب بدون یون به صورت کامل پراکنده شد. سپس کبالت (II) کلرید شش آبه و نیکل (II) کلرید شش آبه در مجموع ۰/۵ گرم با سه نسبت متفاوت شامل ۷۵٪ کبالت کلرید و ۲۵٪ نیکل کلرید (RGO/Co<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>)، ۵۰٪ کبالت کلرید و ۵۰٪ نیکل کلرید (RGO/Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>) و ۲۵٪ کبالت کلرید و ۷۵٪ نیکل کلرید (RGO/Co<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>)، به محلول افزوده و پس از همزدن کامل، به آن ۰/۲ گرم پلی‌وینیل‌پیرولیدون افزوده و مخلوط به مدت ۱ ساعت همزده شد. در ادامه محلول ۰/۲ مولار سدیم بورهیدرید در اتانول تا زمانی که خروج هیدروژن از محلول مشاهده شود، افزوده شد. پس از پایان واکنش نانوکاتالیست تشکیل شده با گریزان جداسازی و چندین مرتبه با آب و اتانول شسته شد. سپس در اون خلأ در دمای ۶۰ °C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد [۳۱ و ۳۲]. با تهیه درصدی متفاوت از ذره‌های نیکل و کبالت و بررسی فعالیت آن بر برخی از واکنش‌ها، بهترین نتیجه با مقدار مساوی از ذره‌های

سوانگاشیرا بررسی شد. درصد تبدیل واکنش دهنده‌ها با UV-Vis و GC به دست آمد.

#### بخش تجربی

##### مواد و روش‌ها

پودر گرافیت با خلوص ۹۹/۹٪ و ذره‌های کوچکتر از ۱۵۰ میکرون از شرکت مرک خریداری شد. سایر مواد مورد استفاده نیز از شرکت مرک، فلوکا و آلدریج با خلوص آزمایشگاهی، خریداری و به همان صورت اولیه و بدون خلص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. برای شناسایی کاتالیست تهیه شده از روش FTIR در گستره ۴۰۰ تا ۴۰۰۰<sup>۱</sup> cm<sup>-1</sup>، با دستگاه شرکت Perkin Elmer، مدل RXI و تهیه قرص‌های پتاسیم برمید، میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی مدل TESCAN vega3 با ولتاژ شتاب‌دهی ۱۵ کیلوولت، پراش پرتو ایکس با دستگاه Broker، مدل D8 advance و با طول موج K $\alpha$ Cu برابر با ۱/۵۴ آنگستروم، مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مدل Lake Shore 7407 Cryotronics در دمای محیط استفاده شد. برای اطمینان از تشکیل فراورده در واکنش کاتالیستی و تعیین درصد تبدیل واکنش دهنده از طیف‌سنج UV-Vis مدل Perkin Elmer Lambda 25 و روش سوانگاری گازی با دستگاه GC مدل 6890N ساخت شرکت Agilent Technologies مجهز به آشکارساز FPD<sup>۱</sup> استفاده شد. وزن مولکولی نمونه‌ها با دستگاه جرم‌سنجی سوانگاری مایع (LCMS<sup>۲</sup>) ساخت Thermo Fisher Scientific آلمان تعیین شد.

##### تهیه گرافن اکسید

گرافن اکسید با روش هامر بهبود یافته تهیه شد [۳۳]. به مخلوط ۱ گرم گرافیت و ۶۰ میلی لیتر سولفوریک اسید و

1. Flame photometric detector (FPD)

2. Liquid chromatography–mass spectrometry (LCMS)

پس از پایان واکنش، کاتالیست با آهن ربای قوی از محیط واکنش خارج و مخلوط واکنش به داخل آب ریخته و با اتیل-استات استخراج شد. فاز آلی با کلسیم کلرید خشک و حلال با دستگاه تبخیرکن چرخان حذف و درصد تبدیل با سوانگاری گازی تعیین شد [۳۳].

### نتیجه‌ها و بحث

روش آماده‌سازی نانو کاتالیست  $RGO/Co_xNi_{100-x}$  در ادامه فعالیت گروه پژوهشی در خصوص تهیه و طراحی انواع بسترهای مناسب، کارا و ارزان برای انجام واکنش‌های متفاوت، گرافن اکسید کاهش یافته انتخاب و نانوذره‌های کبالت و نیکل تهیه و بر این بستر تثبیت شدند. با تهیه درصد‌های متفاوت از ذره‌های نیکل و کبالت و بررسی فعالیت آن در برخی از واکنش‌ها، بهترین نتیجه با مقدار مساوی از ذره‌های کبالت و نیکل به دست آمد.

آزمون  $FTIR$  نانو کاتالیست  $RGO/Co_xNi_{100-x}$  به منظور تایید ساخت و شناسایی گرافن اکسید و کاتالیست از  $FTIR$  استفاده شد. پیک‌های مشخصه گرافن - اکسید شامل، ارتعاش کششی  $C=O$  در  $1728\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش خمشی و کششی گروه‌های  $O-H$  در  $1428$  و  $3391\text{ cm}^{-1}$  و پیک‌های ارتعاشی مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه آلکوکسی در کربوکسیلیک اسیدها در  $1044$  و  $1250\text{ cm}^{-1}$ ، نشان‌دهنده عامل‌دارشدن موثر و تشکیل گروه‌های متفاوت حاوی اکسیژن بر سطح گرافن اکسید است [۳۴]. در طیف  $RGO/Co_{50}Ni_{50}$  عدم مشاهده پیک‌های  $1728\text{ cm}^{-1}$  و  $1428$  مربوط به ارتعاش‌های گروه‌های اکسیژن‌دار نشان‌دهنده کاهش صفحه‌های گرافن است. از طرفی نبود پیک مربوط به پیوندهای  $Co-O$  و  $Ni-O$  در ناحیه  $600$  تا  $952\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده کاهش کامل این فلزها بر صفحه‌های گرافن است (شکل ۱).

کبالت و نیکل به دست آمد. بنابراین، واکنش‌های موردنظر در این طرح پژوهشی با کاتالیست  $RGO/Co_{50}Ni_{50}$  انجام شد. واکنش کاهش ۴- نیتروفنل

برای بررسی فعالیت کاتالیستی  $RGO/Co_{50}Ni_{50}$  در واکنش کاهش ۴-نیتروفنل، ۳ میلی‌گرم کاتالیست به ۲۰ میلی‌لیتر محلول واکنش ۰/۱ میلی‌مولار ۴-نیتروفنل افزوده و سپس به آن، سدیم‌بوروهیدرید با غلظت ۰/۰۱ مولار و  $pH$  برابر با ۱۲ افزوده شد. پس از پایان واکنش، کاتالیست با آهنربا از محیط جدا و فراورده واکنش با طیف‌سنج  $UV-Vis$  شناسایی شد. برای اطمینان از عدم انجام واکنش در غیاب کاتالیست، محلول واکنش شامل ۴-نیتروفنل و سدیم-بوروهیدرید به مدت ۵ ساعت در ظرف در بسته با همزن مکانیکی هم‌زده شد. پس از این مدت، جذب نمونه با روش  $UV-Vis$  اندازه‌گیری شد.

### واکنش هک

در واکنش هک، از واکنش آریل‌هالیدهای متفاوت با استایرن و متیل‌اکریلات استفاده شد. در یک بالن ته‌گرد، به ۰/۱ میلی‌مول آریل‌هالید، ۰/۱ میلی‌مول متیل‌اکریلات یا استایرن، ۲ میلی‌لیتر حلال، ۰/۲ میلی‌مول سدیم کربنات و ۳ میلی‌گرم کاتالیست افزوده و در دمای اتاق به مدت ۱ تا ۳ ساعت قرار داده شد. پیشرفت واکنش با  $TLC$  پایش و پس از تکمیل واکنش، کاتالیست از مخلوط واکنش جدا و با اتیل-استات و آب استخراج و فاز آلی با کلسیم کلرید خشک شد. حلال با دستگاه تبخیرکن چرخان حذف و درصد تبدیل با سوانگاری گازی تعیین شد.

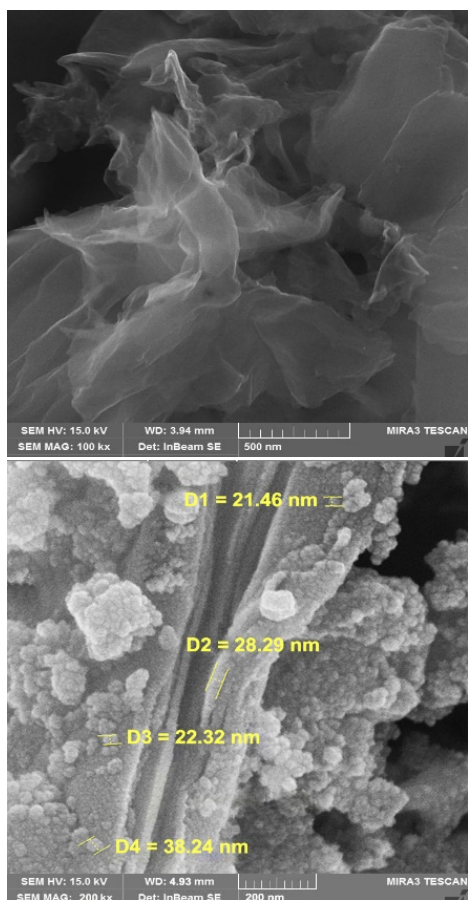
### واکنش سونوگاشیرا

به یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری، یک میلی‌مول آریل‌هالید، ۱/۱ میلی‌مول فنیل‌استیلن، ۳ میلی‌مول پتاسیم کربنات، به همراه سوسپانسیون ۲۰ میلی‌گرم کاتالیست در حلال متیل‌پیرولیدون افزوده و مخلوط واکنش در دمای اتاق ۱ تا ۳ ساعت هم‌زده شد. پیشرفت واکنش با سوانگاری لایه نازک مورد بررسی قرار گرفت.

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال پانزدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۰

شده است که می‌تواند بیشترین میزان کارایی را از خود نشان دهد.

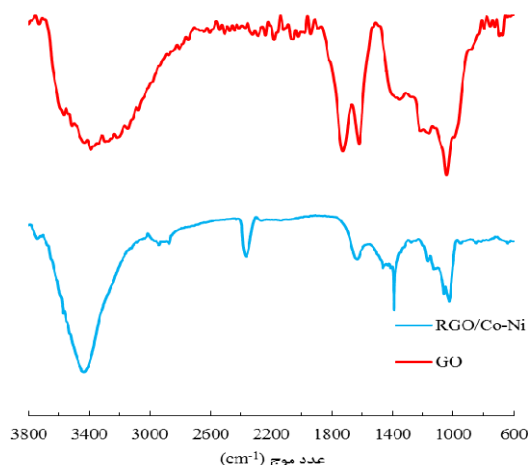


(الف)

(ب)

شکل ۲ تصویرهای FESEM نمونه گرافن اکسید (الف) و کاتالیست  $RGO/Co_xNi_{100-x}$  (ب)

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانو کاتالیست  $RGO/Co_xNi_{100-x}$  برای اثبات وجود ذره‌های نیکل و کبالت در نانوکاتالیست از XRD استفاده شد. برپایه گزارش بای<sup>۳</sup> و همکارانش الگوی پراش  $RGO/Co$  شامل پنج پیک در  $2\theta$  های  $41.9^\circ$ ،  $44.7^\circ$ ،  $47.3^\circ$ ،  $50.7^\circ$  و  $76.2^\circ$  است که متعلق به صفحه‌های  $(100)$ ،  $(002)$ ،  $(101)$ ،  $(200)$  و  $(220)$  در ساختار بلوری hcp کبالت



شکل ۱ طیف FTIR نمونه‌های  $RGO/Co_{50}Ni_{50}$  و GO

#### تصویر FESEM نانو کاتالیست $RGO/Co_xNi_{100-x}$

برای مشاهده ساختار لایه‌ای گرافن و اندازه ذره‌ها از FESEM استفاده شد. تصاویر الف تا ج شکل ۲ ساختار لایه‌به‌لایه گرافن اکسید و تصاویر د تا و، تشکیل نانوذره‌های نیکل و کبالت بر این صفحه‌ها را نشان می‌دهد. این صفحه‌ها پس از کاهش نیز ضخامت ۳۰ نانومتر را دارند که نشان‌دهنده نبود تجمع آن‌ها است. از طرفی تشکیل ذره‌ها با اندازه ۲۰ تا ۴۰ نانومتر با توزیع به‌طور کامل یکنواخت نشان‌دهنده احیای کامل و موفق کبالت و نیکل بر صفحه-های گرافن اکسید کاهش‌یافته است [۳۱]. اندازه کوچک نانوذره‌های کبالت و نیکل و توزیع یکنواخت آن‌ها به دلیل برهم‌کنش قوی بین سطح RGO و نانوذره‌ها است. لو<sup>۱</sup> و همکاران گزارش کردند که برهم‌کنش قوی بین گرافن و نیکل به اوربیتال‌های  $d$  نیمه‌پر نیکل که در مجاور تراز فرمی<sup>۲</sup> متمرکز شده است، ارتباط دارد [۳۵]. با توجه به این نتیجه‌ها می‌توان مشاهده کرد که نانوکاتالیست با اندازه ذره-های بسیار کوچک و نسبت سطح به حجم بسیار بالا تهیه

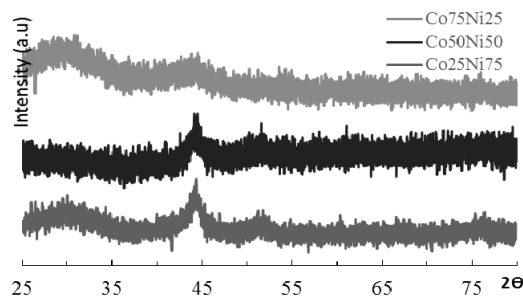
1. Lu

2. Fermi level

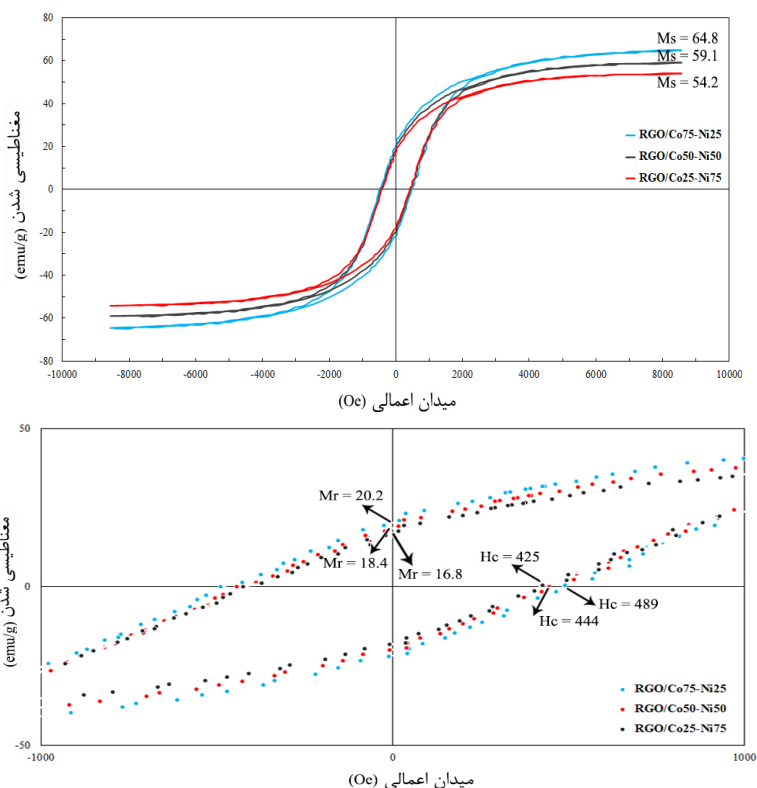
3. Bai

نمودار *VSM* نانوکاتالیست  $RGO/Co_xNi_{100-x}$  کبالت و نیکل به صورت فلزی، ویژگی فرومغناطیس نرم دارند. به همین دلیل برای اطمینان از تشکیل نیکل و کبالت فلزی بر صفحه‌های گرافن اکسید و عدم اکسایش آن‌ها، ویژگی مغناطیسی نانوکاتالیست‌ها با روش *VSM* بررسی شد [۳۸]. با توجه به نمودار *VSM* در شکل ۴ برای نمونه  $RGO/Co_{75}Ni_{25}$  اشباع مغناطیسی  $64/8 \text{ emu/g}$  گشتاور پسماند  $20/2 \text{ emu/g}$  و نیروی وادارندگی  $489 \text{ emu/g}$  برای نمونه  $RGO/Co_{50}Ni_{50}$  اشباع مغناطیسی  $59/1 \text{ emu/g}$  گشتاور پسماند  $18/4 \text{ emu/g}$  و نیروی وادارندگی  $444 \text{ emu/g}$  و برای نمونه  $RGO/Co_{25}Ni_{75}$  اشباع مغناطیسی  $54/2 \text{ emu/g}$  گشتاور پسماند  $16/8 \text{ emu/g}$  و نیروی وادارندگی  $425 \text{ emu/g}$  قابل مشاهده است. همان‌گونه که نشان داده شده است برای نانوکاتالیست‌های  $RGO/Co-Ni$  ویژگی فرومغناطیس نرم مشاهده شد که حضور نانوذره‌های فلزی کبالت و نیکل را بدون اکسایش تایید می‌کند. فلز کبالت نسبت به نیکل مقاومت کمتری در برابر اکسایش دارد، ولی در اینجا مشاهده شد که با افزایش غلظت نانوذره‌های کبالت در نانوکاتالیست، ویژگی‌های مغناطیسی افزایش می‌یابد که بیانگر عدم اکسایش کبالت و بهبود ویژگی‌های مغناطیسی در نانوکاتالیست است.

است [۳۶]. حسین و همکارانش گزارش کردند که الگوی *XRD* کاتالیست  $RGO/Ni$  شامل سه پیک در  $2\theta$  های  $44/1$ ،  $51/6$  و  $76/2$  است که مربوط به صفحه‌های (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) ساختار *fcc* نیکل است [۳۱]. الگوهای *XRD* نمونه‌های  $RGO/Co_xNi_{100-x}$  (شکل ۳) مشابه با ساختار نیکل با اندکی تفاوت در موقعیت پیک‌ها است که نشان‌دهنده وجود ذره‌های کبالت در نمونه‌ها و تمایل ذره‌های نیکل و کبالت به تشکیل شبکه *fcc* است. با توجه به الگوهای *XRD* می‌توان نتیجه گرفت بر اثر کاهش هم‌زمان فلزهای نیکل و کبالت، آلیاژهای این دو فلز با ساختار  $Co_xNi_{100-x}$  تشکیل شده است [۳۷ و ۳۸].



شکل ۳ الگوهای پراش پرتو ایکس کاتالیست‌های تهیه شده حاوی مقدارهای متفاوت نیکل و کبالت



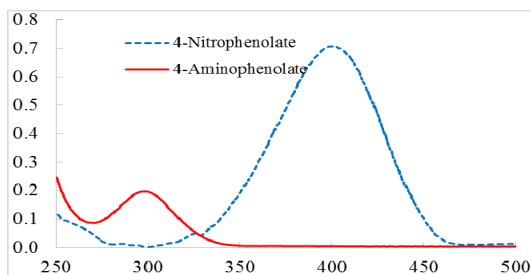
شکل ۴ نمودارهای VSM نانوکاتالیست‌های RGO/Co-Ni به همراه بزرگنمایی در محدوده میدان  $+1000$  تا  $-1000$  emu/g

#### بررسی واکنش کاهش ۴- نیتروفلن

واکنش کاهش ۴- نیتروفلن به ۴- آمینوفلن یک واکنش ساده و با مواد ارزان قیمت است که می‌تواند برای تعیین کارایی نانوکاتالیست به کار گرفته شود. محلول آبی ۴- نیتروفلن به صورت زرد کم‌رنگ با طول موج ۳۱۷ نانومتر در UV-Vis قابل مشاهده است. پس از افزودن محلول بازی سدیم بوروهیدرید، رنگ محلول به زرد مایل به سبز تغییر می‌کند که نشان‌دهنده تشکیل آنیون ۴- نیتروفنلات است و در طول موج ۴۰۰ نانومتر مشاهده می‌شود. پس از افزودن کاتالیست و انجام واکنش این پیک از بین رفته و پیک جدیدی در ۳۰۰ نانومتر که مربوط به تشکیل ۴- آمینوفنلات است، نمایان می‌شود [۳۹ و ۴۰]. برای اطمینان از عدم انجام واکنش در غیاب کاتالیست، محلول

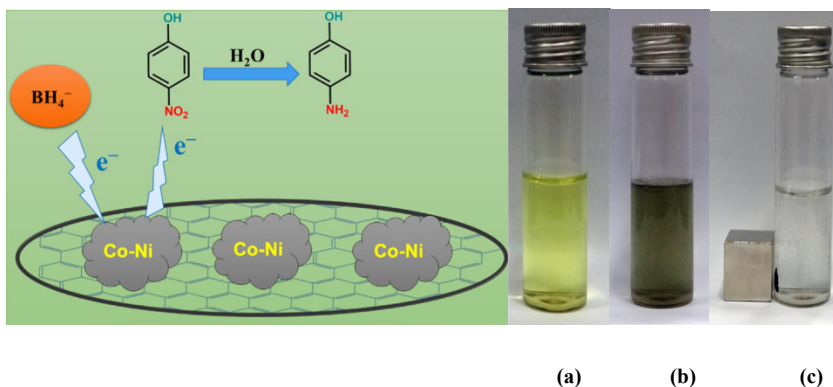
۴- نیتروفلن در حضور کاهنده و در غیاب کاتالیست به مدت ۵ ساعت در ظرف در بسته قرار گرفت. پس از گذشت این مدت، رنگ محلول تغییر نکرد و با بررسی جذب UV-Vis محلول در طول موج ۴۰۰ نانومتر، تغییری در عدد جذب مشاهده نشد. این عدم تغییر مشاهده شده در جذب نشان می‌دهد که واکنش در دمای محیط به کاتالیست نیاز دارد. واکنش موردنظر در حضور کاتالیست نیز مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵). پس از افزودن کاتالیست و گذشت ۱۰ دقیقه، رنگ زرد محلول به طور کامل از بین رفت و محلول بی‌رنگ شد، سپس، کاتالیست با آهنربا از محیط واکنش جدا و فرآورده با UV-Vis شناسایی شد. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، پیک مربوط به واکنش‌دهنده در طول موج ۴۰۰ نانومتر به طور کامل حذف و پیک جدیدی در ناحیه

مناسب و گسترده ای برای تبادل الکترونی بین ۴-نیتروفنل و سدیم بوروهیدرید فراهم می‌کند، به گونه‌ای که واکنش در ۱۰ دقیقه کامل می‌شود و پس از اتمام واکنش نیز کاتالیست با آهنربای قوی به سادگی از محیط واکنش جدا می‌شود.



شکل ۵ طیف‌های UV-Vis نمونه‌های ۴-نیتروفنلات و ۴-آمینوفنلات

۳۰۰ نانومتر مربوط به ۴-آمینوفنلات ظاهر شده است. این داده‌ها نشان می‌دهند که واکنش به‌طور کامل انجام و کاتالیست تهیه‌شده فعالیت خوبی از خود نشان داده است که بیانگر تثبیت موفق نانوذره‌های نیکل و کبالت بر سطح گرافن اکسید است. با توجه به پیک‌های جذبی واکنش‌دهنده در ۴۰۰ نانومتر و فراورده در ۳۰۰ نانومتر برای هر کاتالیست، غلظت مواد در محلول پس از واکنش در طول موج‌های یادشده اندازه‌گیری و مشاهده شد تبدیل واکنش‌دهنده به فراورده، تنها برای کاتالیست RGO/Co<sub>50</sub>-Ni<sub>50</sub> به صورت کامل انجام می‌گیرد. از این رو، به منظور واکنش‌های بعدی از این کاتالیست استفاده شد. برای بررسی سازوکار واکنش، همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، کاتالیست گرافن اکسید کاهش‌یافته با ذره‌های نیکل و کبالت، بستر بسیار



شکل ۶ کاهش ۴-نیتروفنل به ۴-آمینوفنل بر سطح کاتالیست، محلول ۴-نیتروفنل (a)، محلول ۴-نیتروفنل با کاتالیست (b) و تشکیل ۴-آمینوفنل و جداسازی کاتالیست با آهنربای قوی (c)

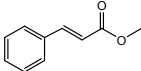


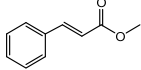


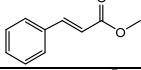


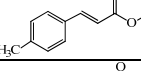


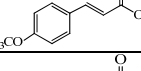


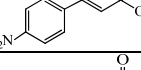


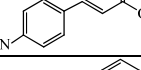


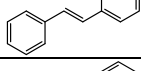


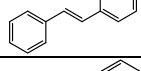


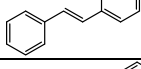


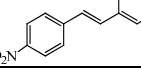


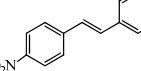


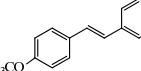


بیشترین کارایی را از خود نشان می‌دهد. واکنش آریل‌هالیدها با متیل‌اکریلات و یا استایرن در حضور کاتالیست تحت شرایط یادشده انجام گرفت (شکل ۷). نتیجه‌های به دست آمده از این واکنش در جدول ۱ ارائه شده است [۴۱].

#### بررسی نقش کاتالیست در واکنش هک

کاتالیست تهیه‌شده (RGO/Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>) در واکنش جفت‌شدن هک، با توجه به نتیجه‌ها، در صورت انتخاب آب به‌عنوان حلال، پتاسیم کربنات به‌عنوان باز و در دمای اتاق،



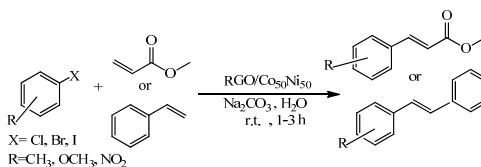
جدول ۱ واکنش جفت‌شدن هک آریل هالیدهای متفاوت در حضور متیل‌اکریلات و استایرن و کاتالیست  $RGO/Co_{50}Ni_{50}$

بازده (درصد)	زمان (دقیقه)	فراورده	آریل هالید	اولفین	ردیف
۹۵	۶۰				۱
۹۰	۱۰۰				۲
۷۵	۱۲۰				۳
۸۵	۱۱۰				۴
۸۰	۱۳۰				۵
۹۰	۵۰				۶
۹۰	۶۰				۷
۷۵	۱۲۰				۸
۷۰	۱۴۰				۹
۶۰	۱۷۰				۱۰
۷۵	۱۰۰				۱۱
۸۰	۸۰				۱۲
۶۰	۱۸۰				۱۳

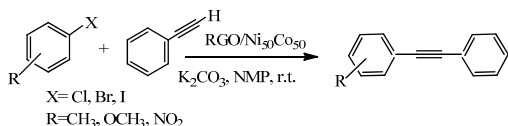
بهینه، بازده‌های به نسبت کمتری مشاهده می‌شود. در حضور کلروبنزن به علت بالابودن قدرت پیوندی کربن-کربن پایین‌ترین بازده مشاهده می‌شود. با قراردادن یک گروه گیرنده نیترو بر حلقه کلروبنزن و فعال کردن پیوند کربن-کربن، بازده واکنش تا ۹۰ درصد افزایش می‌یابد.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود در واکنش آریل هالیدها با متیل‌اکریلات، به علت پایین بودن انرژی پیوند ید با کربن حلقه نسبت به سایر هالوژن‌ها، یدوبنزن بیشینه و کلروبنزن کمینه بازده را دارد. در واکنش آریل هالیدها با استایرن به دلیل فعالیت کم پیوند دوگانه در استایرن در همان شرایط

متیل پیرولیدون به عنوان حلال، پتاسیم کربنات به عنوان باز و در دمای اتاق، کارایی این واکنش در حضور کاتالیست یادشده بیشینه است. پیشرفت واکنش با TLC بررسی شد و نتیجه‌های به دست آمده از این واکنش به همراه فرآورده‌ها و طرحواره کلی واکنش در جدول ۲ و شکل ۸ ارایه شده است [۴۲].



شکل ۷ طرحواره واکنش کاتالیستی هک



شکل ۸ طرحواره واکنش سونوگاشیرا

### بررسی نقش کاتالیست در واکنش سونوگاشیرا

واکنش جفت شدن کربن-کربن سونوگاشیرا، تنها در حضور کاتالیست RGO/Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> و بدون نیاز به کوکاتالیست کمکی انجام شد. با توجه به پژوهش‌های صورت گرفته مشخص شد که در صورت انتخاب

جدول ۲ واکنش جفت شدن کربن-کربن سونوگاشیرا در حضور آریل هالیدهای متفاوت با

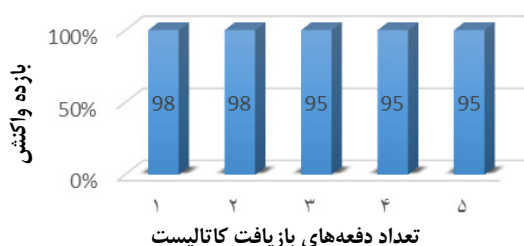
فنیل استیلین و کاتالیست RGO/Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>

بازده (درصد)	زمان (دقیقه)	فرآورده	آریل هالیدها	فنیل استیلین	ردیف
۹۵	۵۰				۱
۹۵	۳۰				۲
۸۵	۶۰				۳
۸۰	۶۵				۴
۸۰	۸۰				۵
۸۵	۳۰				۶
۶۵	۹۰				۷
۹۰	۷۵				۸
۷۰	۹۰				۹
۶۰	۱۰۰				۱۰
۷۰	۹۵				۱۱
۶۰	۱۰۰				۱۲

ادامه با حذف هیدروژن بتا، فرآورده مور نظر تشکیل می‌شود و در انتها با خروج هیدروژن هالید، ذره‌های نیکل و کبالت دوباره برای ادامه واکنش بازیابی می‌شوند.

بررسی بازیافت کاتالیست و مقایسه آن با سایر کاتالیست‌ها قابلیت بازیافت کاتالیست RGO/Ni<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> در واکنش هک بین یدوبنزن و متیل‌اکریلات بررسی شد. پس از کامل شدن واکنش، کاتالیست از مخلوط واکنش با آهن ربای قوی جدا، با اتیل استات شسته و در دمای ۱۰۰ °C خشک شد. کاتالیست جدا شده به صورت متوالی ۵ بار در واکنش مشابه به کار گرفته شد. نتیجه‌ها نشان داد که کاهش چندانی در بازده واکنش مشاهده نمی‌شود (شکل ۱۰).

برای بررسی و مقایسه کارایی نانوکاتالیست تهیه شده با سایر کاتالیست‌ها، واکنش جفت شدن سونوگاشیرا بین یدوبنزن و فنیل‌استیلین انتخاب شد. با توجه به جدول ۳ مشخص است که بیشتر کاتالیست‌های تهیه شده در دهه‌های اخیر در دماهای بالا صورت می‌گیرند و شرایط کاری سخت‌تری دارند. نانوکاتالیست گرافن اکسید کاهش یافته با نانوذره‌های نیکل و کبالت موجب انجام واکنش در دمای اتاق می‌شود و جداسازی و بازیافت آن نیز به آسانی انجام می‌گیرد.

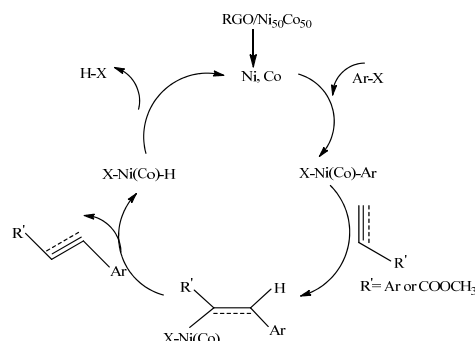


شکل ۱۰ بررسی بازیافت کاتالیست

با توجه به نتیجه‌های فوق مشاهده می‌شود در واکنش سونوگاشیرا، آریل‌یدیدها واکنش‌پذیری بیشتر و بازده بالاتری نسبت به آریل‌برومیدها متناظر داشته و آریل‌برمیدها واکنش‌پذیری بیشتر و بازده بالاتری نسبت به آریل‌کلریدها دارند که مشابه واکنش‌های پیشین به قدرت پیوند هالید با بنزن بستگی دارد. افزون بر آن، در صورت افزودن استخلاف الکترون‌کشنده در موقعیت ۴- هالوژن، بازده واکنش به شدت افزایش می‌یابد که دلیل آن پایداری ابرالکترونی در حدواسط است. نتیجه‌های به دست آمده از این واکنش نشان‌دهنده کارایی بسیار خوب کاتالیست در واکنش سونوگاشیرا است.

#### بررسی سازوکار واکنش‌های هک و سونوگاشیرا

سازوکار واکنش‌های هک و سونوگاشیرا در حضور نانوکاتالیست مغناطیسی ناهمگن برپایه گرافن اکسید کاهش یافته با ذره‌های نیکل و کبالت در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۹ سازوکار پیشنهادی برای واکنش‌های هک و سونوگاشیرا در حضور کاتالیست RGO/Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>

با توجه به سازوکار ارائه شده در ابتدا ذره‌های نیکل و کبالت پیوند کربن-هالوژن آری‌هالید را شکافته و به درون این پیوند انتقال پیدا می‌کند که به این مرحله افزایش اکسایشی گفته می‌شود. سپس ذره‌های نیکل و کبالت از یک سمت فضایی با آلکن یا آلکین پیوند برقرار می‌کنند. در

جدول ۳ مقایسه ویژگی کاتالیستی (تهیه دی فنیل استیلن) بین کاتالیست حاضر و سایر کاتالیست‌ها

منبع	بازده	شرایط واکنش	کاتالیست	ردیف
[۴۳]	۹۱	۸۰ °C و ۶ ساعت	کاتالیست پلادیم با 2,20,7,70-tetra(4-pyridyl)-9 و اسپیریوی فلورین-90	۱
[۴۴]	۸۹	۳ ساعت و تحت نور مرئی، ETOH, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	نانوذرات CuO	۲
[۴۵]	۹۵	۱۲۰ °C، DMF و ۱ ساعت	گرافن اکسید کاهش یافته- نانوذره‌های آلیاز CuPd نشانه شده بر پایه	۳
[۴۶]	۸۲	۵۰ °C، O <sub>2</sub> ، AcOH و ۱۲ ساعت	PdCl <sub>2</sub> و PPh <sub>3</sub>	۴
[۴۷]	۸۹	۱۰۰ °C، Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> و ۹ ساعت و تحت آرگون	سامانه Ni-Cu	۵
[۴۸]	۹۶	۱۰۰ میلی گرم کاتالیست، بدون حلال، ۱۴۰ °C و ۶۰ دقیقه	آهن اکسید- نانوذره‌های مس اکسید نشانه شده بر پایه	۶
[۴۹]	۸۲	۱۰۰ °C، DMF، CuI، K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> و ۲۴ ساعت	کاتالیست CuI	۷
-	۹۵	دمای اتاق و ۵۰ دقیقه، H <sub>2</sub> O، K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	RGO/Ni <sub>50</sub> Co <sub>50</sub>	۸

(m, 3H), 7.56–7.55 (m, 1H), 7.39–7.38 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 147.1, 132.7, 132.4, 131.9, 130.1, 129.4, 128.6, 125.1, 123.7, 94.80, 8.6; LCMS (ES): calculated: 223.06, found: 223.09; isolated yield: 95%.

**(1-Methyl-4-(phenylethynyl)benzene:** white solid; reported m.p.: 118–122 °C; observed m.p.: 120 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.53–7.50 (m, 4 H), 7.36–7.32 (m, 5 H), 2.56 (s, 3 H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 141.4, 136.4, 131.6, 129.2, 128.8, 128.7, 128.5, 128.3, 126.4, 123.5, 91.8, 89.0, 21.6; LCMS (ES): calculated: 192.09, found: 193.10; isolated yield: 85%.

### نتیجه گیری

در این پژوهش، با استفاده از فلزهای مغناطیسی کبالت و نیکل، نانوکاتالیست مغناطیسی بر بستر گرافن اکسید تهیه و مشاهده شد این نانوکاتالیست ویژگی‌های بسیار خوب مغناطیسی و کاتالیستی در واکنش‌های متفاوت دارد و با استفاده از آن می‌توان واکنش‌های آلی شامل واکنش‌های اکسایش و کاهش، هک، سوزوکی، نگیشی، سونوگاشیرا و

ویژگی طیفی فراورده‌های تهیه شده همخوانی خیلی خوبی با منابع دارند که برای مثال، به چند نمونه اشاره می‌شود.

**Diphenylacetylene:** White solid; reported m.p.: 60–62 °C; observed m.p.: 60 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub> 400 MHz) δ (ppm): 7.33–7.35 (m, 6H), 7.55–7.53 (m, 4H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 131.7, 128.5, 128.4 123.4, 89.5; LCMS (ES): calculated: 178.08, found: 179.06; isolated yield: 95%.

**(4-Methoxyphenyl)phenyl acetylene:** light yellow solid; reported m.p.: 57–61 °C; observed m.p.: 59 °C; <sup>1</sup>H NMR: (CDCl<sub>3</sub> 400 MHz) δ (ppm): 3.77 (s, 3H), 6.76-6.78 (m, 2H), 7.35–7.36 (m, 3H), 7.38–7.39 (m, 4H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 159.7, 133.1, 131.5, 128.4, 128.0, 123.7, 115.5, 114.1, 89.5, 88.2, 55.4; LCMS (ES): calculated: 208.09, found: 209.09; isolated yield: 80%.

**(4-Nitrophenyl)phenyl acetylene:** light yellow solid; reported m.p.: 120–122 °C; observed m.p.: 121 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.22-8.20 (d, 1H), 8.10–8.08 (d, 2H), 7.70–7.65

بهراحتی با آهن ربای قوی از محیط جدا می‌شود و کوچک‌ترین ناخالصی از خود در محیط به جا نمی‌گذارد و با قیمت به مراتب کمتری قابل‌تهیه هستند. هدف با ارزشی که برای صاحبان صنایع و شیمی‌دانان انگیزه زیادی برای ابداع روش‌ها و کاتالیست‌های نو به وجود می‌آورد، کارایی کاتالیست بازیافت‌شده از واکنش است که جذابیت آن را دو چندان می‌کند. کاتالیست تهیه‌شده پس از شش بار استفاده همچنان ویژگی خود را حفظ می‌کند.

واکنش‌های فعال‌سازی C-H را به آسانی تحت شرایط ملایم و بدون نیاز به مواد افزودنی زیاد انجام داد و بازده بسیار بالایی نیز برای فرآورده‌ها مشاهده کرد. از این‌رو، می‌توان از این کاتالیست به‌عنوان یک نانوکاتالیست با ویژگی‌ها و پایداری بسیار خوب، به همراه ویژگی کاتالیستی بسیار عالی در انجام واکنش‌های آلی نام برد. جداسازی و بازیافت کاتالیست‌ها و ارزان‌بودن آن، همیشه در صنایع و واکنش‌های سنتزی از موارد بسیار مهم و پایه‌ای است. این کاتالیست

## مراجع

- [1] Astruc, D.; "Nanoparticles and catalysis", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [2] Bechara, R.; Balloy, D.; Vanhove, D.; Appl. Catal. A 207(1-2), 343-353, 2001.
- [3] Safari, J.; Gandomi-Ravandi, S.; C. R. Chim. 16(12), 1158-1164, 2013.
- [4] Xie, R.; Fan, G.; Ma, Q.; Yang, L.; Li, F.; J. Mater. Chem. A 2(21), 7880-7889, 2014.
- [5] Xiang, J.; Drzal, L. T.; ACS Appl. Mater. Interfaces. 3(4), 1325-1332, 2011.
- [6] Hu, Y.; Zhang, H.; Wu, P.; Zhang, H.; Zhou, B.; Cai, C; Phys. Chem. Chem. Phys. 13(9), 4083-4094, 2011.
- [7] Zhang, N.; Qiu, H.; Liu, Y.; Wang, W.; Li, Y.; Wang, X.; Gao, J.; J. Mater. Chem. 21(30), 11080-11083, 2011.
- [8] Guo, S.; Wen, D.; Zhai, Y.; Dong, S.; Wang, E.; ACS Nano. 4(7), 3959-3968, 2010.
- [9] Choi, S.M.; Seo, M.H.; Kim, H.J.; Kim, W.B.; Carbon 49(3), 904-909, 2011.
- [10] Kundu, P.; Nethravathi, C.; Deshpande, P.A.; Rajamathi, M.; Madras, G.; Ravishankar, N.; Chem. Mater. 23(11), 2772-2780, 2011.
- [11] Santos, A.S.; Mortinho, A.C.; Marques, M. M.B, Molecules, 2673(23), 1-16, 2018, Albano, G.; Aronica, L.A., Catalysts 10 (25), 1-36, 2020.
- [12] Bouakri, L.; Mansour, L.; Harrath, A.H.; Özdemir, I.; Yaşar, S.; Hamdi, N.; J. Coord. Chem. 71(2), 183-199, 2018.
- [13] Ueno, M.; Miyoshi, N.; Hanada, K.; Kobayashi, S.; Asian J. Org. Chem. 9, 267 – 273, 2020.
- [14] Shen, J.; Shi, M.; Yan, B.; Ma, H.; Li, N.; Ye, M.; J. Mater. Chem. 21(21), 7795-7801, 2011.
- [15] Zhang, Z.; Xu, F.; Yang, W.; Guo, M.; Wang, X.; Zhang, B.; Tang, J.; ChemComm. 47(22), 6440-6442, 2011.
- [16] Xu, Z.; Gao, H.; Guoxin, H.; Carbon. 49(14), 4731-4738, 2011.
- [17] Bong, S.; Kim, Y. R.; Kim, I.; Woo, S.; Uhm, S.; Lee, J.; Kim, H.; Electrochem. Commun. 12(1), 129-131, 2010.
- [18] Kim, H.J.; Choi, S. M.; Seo, M.H.; Green, S.; Huber, G.W.; Kim, W.B.; Electrochem. Commun. 13(8), 890-893, 2011.
- [19] Tang, Z.; Shen, S.; Zhuang, J.; Wang, X.; Angew. Chem. 122(27), 4707-4711, 2010.
- [20] Zou, Y.H.; Liu, H.B.; Yang, L.; Chen, Z.Z.; J. Magn. Magn. Mater. 302(2), 343-347, 2006.
- [21] Stein, M.; Wieland, J.; Steurer, P.; Tölle, F.; Mülhaupt, R.; Breit, B.; Adv. Synth. Catal. 353(4), 523-527, 2011.
- [22] Bin, X.; Chen, J.; Cao, H.; Chen, L.; Yuan, J.; J. Phys. Chem. Solids 70(1), 1-7, 2009.

- [23] Hassan, H.M.; Abdelsayed, V.; Abd El Rahman, S.K.; AbouZeid, K.M.; Terner, J.; El-Shall, M.S.; El-Azhary, A.A.; J. Mater. Chem. 19(23), 3832-3837, 2009.
- [24] Zhang, K.; Yue, Q.; Chen, G.; Zhai, Y.; Wang, L.; Wang, H.; Li, H.; J. Phys. Chem. C. 115(2), 379-389, 2010.
- [25] Yang, S.; Cui, G.; Pang, S.; Cao, Q.; Kolb, U.; Feng, X.; Müllen, K.; ChemSusChem. 3(2), 236-239, 2010.
- [26] Paul, H.; Mohanta, D.; Appl. Phys. A. 103(2), 395-402, 2011.
- [27] Wang, G.; Wang, B.; Wang, X.; Park, J.; Dou, S.; Ahn, H.; Kim, K.; J. Mater. Chem. 19(44), 8378-8384, 2009.
- [28] Hu, H.; Xin, J.H.; Hu, H.; Wang, X.; Miao, D.; Liu, Y.; J. Mater. Chem. A. 3(21), 11157-11182, 2015.
- [29] Agegnehu, A.K.; Pan, C.J.; Rick, J.; Lee, J.F.; Su, W.N.; Hwang, B.J.; J. Mater. Chem. 22(27), 13849-13854, 2012.
- [30] Metin, Ö.; Ho, S.F.; Alp, C.; Can, H.; Mankin, M.N.; Gültekin, M.S.; Sun, S.; Nano Res. 6(1), 10-18, 2013.
- [31] Hussain, N.; Gogoi, P.; Khare, P.; Das, M.R.; RSC Adv. 5(125), 103105-103115, 2015.
- [32] Krishna, R.; Fernandes, D.M.; Dias, C.; Freire, C.; Ventura, J.; Titus, E.; Mater. Today 3(8), 2814-2821, 2016.
- [33] Marcano, D.C.; Kosynkin, D.V.; Berlin, J.M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Tour, J.M.; ACS Nano.4(8), 4806-4814, 2010.
- [34] Chen, J.; Yao, B.; Li, C.; Shi, G.; Carbon. 64, 225-229, 2013.
- [35] Lu, Y.H.; Zhou, M.; Zhang, C.; Feng, Y.P.; J. Phys. Chem. C. 113(47), 20156-20160, 2009.
- [36] Bai, S.; Shen, X.; Zhu, G.; Li, M.; Xi, H.; Chen, K.; ACS Appl. Mater. Interfaces 4(5), 2378-2386, 2012.
- [37] Wei, X.W.; Zhou, X.M.; Wu, K.L.; Chen, Y.; CrystEngComm. 13(5), 1328-1332, 2011.
- [38] Hu, M.; Lin, B.; Yu, S.H.; Nano Res. 1(4), 303-313, 2008.
- [39] Krishna, R.; Fernandes, D.M.; Dias, C.; Ventura, J.; Ramana, E.V.; Freire, C.; Titus, E.; Int. J. Hydrog. Energy. 40(14), 4996-5005, 2015.
- [40] Ikeda, Y.; Nakamura, T.; Yorimitsu, H.; Oshima, K.; J. Am. Chem. Soc. 124(23), 6514-6515, 2002.
- [41] Gavryushin, A.; Kofink, C.; Manolikakes, G.; Knochel, P.; Tetrahedron 62(32), 7521-7533, 2006.
- [42] Nakao, Y.; Kanyiva, K.S.; Hiyama, T.; J. Am. Chem. Soc. 130(8), 2448-2449, 2008.
- [43] Zhang, J.; Li, T.; Zhao, X.; Zhao, Y.; Li, F.; Li, X.; J. Colloid Interface Sci. 463, 13-21, 2016.
- [44] Deol, H.; Pramanik, S.; Kumar, M.; Khan, I.A.; Bhalla, V.; ACS Catal. 6, 3771-3783, 2016.
- [45] Diyarbakir, S.; Can, H.; Metin, Ö.; ACS Appl. Mater. Interfaces 7, 3199-3206, 2015.
- [46] Zhao, Y.; Song, Q.; ChemComm. 51, 13272-13274, 2015.
- [47] Mukherjee, N.; Kundu, D.; Ranu, B.C.; ChemComm. 50, 15784-15787, 2014.
- [48] Shelke, S.N.; Bankar, S.R.; Mhaske, G.R.; Kadam, S.S.; Murade, D.K.; Bhorkade, S.B.; ACS Sustain. Chem. Eng. 2, 1699-1706, 2014.
- [49] Ma, D.; Liu, F.; ChemComm. 17, 1934-1935, 2004.

## بررسی تاثیر استفاده از گرافن اکسید کاهش یافته در بهبود عملکرد چارچوب فلزی آلی مس به عنوان الکتروکاتالیست برای واکنش کاهش اکسیژن در پیل‌های سوختی

مهدی مهرپویا<sup>۱\*</sup> و سید علی موسوی<sup>۱</sup>

۱. دانشیار، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، تهران، ایران  
۲. دانشجوی دکتری مهندسی سیستم‌های انرژی، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، تهران، ایران

دریافت: آذر ۹۸ بازنگری: مرداد ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

### چکیده

هدف اصلی این پژوهش، ساخت و آرایه الکتروکاتالیست‌هایی غیرفلزی با عملکردی مطلوب برای به‌کارگیری در کاتد پیل‌های سوختی است. به همین منظور، ۵ الکتروکاتالیست شامل، گرافن اکسید (GO)، گرافن اکسید عامل‌دار شده با نیتروژن و گوگرد (NS-RGO)، چارچوب فلزی آلی مس (Cu-MOF)، GO-Cu-MOF ۶٪ و NS-RGO-Cu-MOF ۸٪ با روش‌های آب گرمایی تهیه شدند. در ادامه، عملکرد، فعالیت و ساختار الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده با آزمایش‌های الکتروشیمیایی و فیزیکی مورد بررسی قرار گرفت و با الکتروکاتالیست تجاری Pt/C ۲۰٪ مقایسه شد. برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده، ساختار الکتروکاتالیست‌ها یکنواخت است و لایه نشانی‌های موردنظر به‌درستی انجام شده است. همچنین، برپایه تحلیل ریخت‌شناسی الکتروکاتالیست‌ها، اندازه ذرات در گستره نانومتر است. الکتروکاتالیست NS-RGO-Cu-MOF ۸٪ بهترین فعالیت الکتروشیمیایی را داشت، که پتانسیل آغاز آن در مقابل Ag/AgCl،  $-0.06$  V محاسبه شد. پیک مربوط به واکنش کاهش اکسیژن در ولتاژ  $0.8$  V- نمایان شد که چگالی جریان در این ولتاژ،  $4.8$  mA/cm<sup>2</sup>- بود. مقدار الکترون منتقل‌شده با این الکتروکاتالیست  $3/53$  محاسبه شد که نشان می‌دهد به مسیر چهار الکترونی برای واکنش کاهش اکسیژن بسیار نزدیک است. همچنین، پتانسیل آغاز الکتروکاتالیست GO-Cu-MOF ۶٪،  $-0.11$  V به‌دست آمد.

**کلمات کلیدی:** پیل سوختی، واکنش احیای اکسیژن، الکتروکاتالیست، چارچوب فلزی آلی، پایه غیرفلزی

### مقدمه

NO<sub>x</sub> و CO<sub>2</sub> بسیار ناچیز و یا در حد صفر هستند [۱]. پیل سوختی، یک تجهیز الکتروشیمیایی است که انرژی شیمیایی سوخت ورودی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. برق تولیدشده با پیل‌های سوختی، به صورت مستقیم (DC) است

یکی از مهم‌ترین و کاربردی‌ترین سامانه‌های تجدیدپذیر، پیل‌های سوختی است. پیل‌های سوختی از نظر انتشار گازهای گلخانه‌ای و آلاینده‌های دیگر (برای مثال، SO<sub>x</sub>،

پژوهش‌های رسمی و حرفه‌ای بر MOFها برای واکنش احیا اکسیژن از سال ۲۰۱۱ میلادی با کار شنگیان و همکاریانش آغاز شد [۹]. آن‌ها از یون فلزی کبالت برای تهیه چارچوب Co-N<sub>4</sub> استفاده کردند. در ادامه، برای افزایش فعالیت الکتروکاتالیست از عملیات تف‌کافت در دماهای متفاوت استفاده شد. برپایه نتایج به‌دست آمده، دمای بهینه برای عملیات تف‌کافت، ۷۵۰°C بود و در این شرایط، پتانسیل آغاز<sup>۲</sup> و تعداد الکترون منتقل‌شده<sup>۳</sup> (n) به ترتیب ۰/۷۷ و ۳/۳ V در مقابل RHE به‌دست آمد. همان‌طور که مشخص است، پیش از عملیات تف‌کافت، هر یون فلزی Co<sup>2+</sup>، در همسایگی چهار اتم نیتروژن قرار دارد. پس از عملیات تف‌کافت، تعداد قابل‌توجهی از یون‌های فلزی Co<sup>2+</sup> از بین رفته‌اند. می‌توان نتیجه گرفت که با کاهش غلظت یون‌های کبالت، تعدادی از پیوندهای غیرضروری از بین می‌رود و فعالیت جرمی و سطح ویژه افزایش می‌یابد که موجب بهبود عملکرد الکتروکاتالیست می‌شود. در پژوهشی دیگر، ۸- ZIF<sup>۴</sup> که یون فلزی آن Fe<sup>2+</sup> بود، برای الکتروکاتالیست واکنش (ORR<sup>۵</sup>) به‌کارگرفته شد [۱۰]. این الکتروکاتالیست در یک پیل سوختی از نوع PEM، به‌عنوان کاتالیست بخش کاتد مورد آزمایش قرار گرفت. چگالی توان در ولتاژ ۰/۶ V، ۰/۷۵ W/cm<sup>2</sup> گزارش شد، که نشان می‌دهد جایگزین خوبی برای الکتروکاتالیست پلاتین است.

MOF با یون فلزی آهن برای ORR در یک الکترولیت قلیایی ساخته شد [۱۱]. برپایه آزمون الکتروشیمیایی با این کاتالیست، ORR با مسیر چهار الکترون رخ می‌دهد. همچنین، پتانسیل شروع به ۰/۱۲- ولت در مقابل Ag / AgCl محاسبه و مشخص شد که MOFها می‌توانند مسیری تازه برای ساخت کاتالیست‌ها با هزینه کم و بازده بالا باز کنند.

[۲]. همچنین، فرآورده‌های جانبی پیل‌های سوختی، گرما و آب است. پیل‌های سوختی از جمله منابع تولید الکتریسته کارآمد و غیرآلاینده به‌حساب می‌آیند که چگالی انرژی و بازده انرژی بسیار بالاتری را در مقایسه با سایر سامانه‌های انرژی متداول کنونی تولید می‌کنند [۳]. یک پیل سوختی از سه بخش اصلی کاتد، آند و الکترولیت تشکیل شده است. از کاربردهای مهم پیل‌های سوختی می‌توان به سامانه‌های حمل و نقل، تأمین توان دستگاه‌های الکترونیکی، تولید انرژی الکتریکی ساختمان‌ها و نیروگاه‌ها، تجهیزات قابل‌حمل (مانند موبایل) و بیمارستان‌ها اشاره کرد [۴ و ۵].

در طی دو دهه گذشته، چارچوب‌های فلزی آلی (MOF<sup>۱</sup>) که به‌عنوان بسپارهای کوئوردیناسیونی متخلخل نیز شناخته می‌شوند، توجه گسترده علمی را به خود معطوف کرده است. MOFها از دو جزء یون‌های فلزی و لیگاند‌های آلی تشکیل شده‌اند که با پیوندهای کوئوردیناسیونی به‌هم متصل شده‌اند [۶]. لیگاند‌های آلی موجب پیوند بین یون‌های فلزی می‌شوند و عامل اصلی برای شکل‌گیری ساختار سه بعدی در چارچوب‌های فلزی آلی هستند [۷]. مزایای برجسته MOFها شامل سطح ویژه بالا، چگالی پایین، ظرفیت جذب بالا، ساختار متخلخل، پایداری گرمایی و مکانیکی بالا و تهیه آسان است [۸]. MOFها به دلیل ساختار بلوری و سه بعدی خود، رسانایی الکترونی قابل‌قبول ندارند. رسانایی الکتریکی بالا یکی از پایه‌ای‌ترین و مهم‌ترین ویژگی برای هر الکتروکاتالیستی است که در پیل‌های سوختی مورد استفاده قرار می‌گیرد. به عبارت دیگر، کم بودن رسانایی الکتریکی MOF، به‌کارگیری آن‌ها به‌عنوان کاتالیست را محدود کرده است. بنابراین، برای افزایش رسانایی الکتریکی MOF، مواد مبتنی بر کربن مانند نانولوله کربنی (CNT) و گرافن اکسید (GO) با MOF ترکیب می‌شوند.

1. Metal organic framework

2. Onset potential

3. Electron transferred number

4. Zeolitic Imidazolate Framework

5. Oxygen reduction reaction



سینتیک الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده به ترتیب با آزمون‌های فیزیکی و الکتروشیمیایی ارزیابی شدند. آزمایش‌های الکتروشیمیایی در محیط‌های قلیایی انجام شد. سرانجام، فعالیت ORR الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده با کاتالیست ۲۰ درصد وزنی Pt/C مقایسه شد. در حقیقت، تمرکز اصلی این پژوهش، تهیه یک الکتروکاتالیست جدید با یک روش آب-گرمایی ساده است که می‌تواند یک جایگزین مناسب و مقرون به صرفه برای پلاتین برای کاربردهای ORR باشد.

### بخش تجربی

در این پژوهش تلاش شد که با ارائه و ساخت پنج الکتروکاتالیست غیر فلزی، وابستگی پیل‌های سوختی به کاتالیست‌های گران‌قیمت و کمیاب فلزی مانند پلاتین کاهش داده شود. از آنجایی که سطح گرافن اکسید خنثی است، با بهبود ویژگی‌های سطحی نانوصفحه‌های گرافن اکسید با دو روش متفاوت شامل کاهش گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار با کاهش سطحی و عامل‌دار کردن با اتم‌های نیتروژن و گوگرد، ابتدا ویژگی‌های الکتروکاتالیستی گرافن ارتقاء داده شد. در ادامه، با ترکیب گرافن اکسید و گرافن اکسید عامل‌دارشده با چارچوب فلزی آلی Cu-MOF به منظور بهره‌گیری از خواص مطلوب چارچوب‌های فلزی آلی از جمله نسبت سطح به حجم و تخلخل بالا، عملکرد و فعالیت الکتروکاتالیست‌ها تا حد قابل‌قبولی بهبود یافت. روش ساخت هریک از الکتروکاتالیست‌ها در این بخش تشریح می‌شود.

ساخت الکتروکاتالیست گرافن اکسید به روش اصلاح‌شده هاسر<sup>۱</sup>

در این روش، ۰/۵ گرم پودر گرافیت (مرک) به همراه ۲۳ میلی‌لیتر سولفوریک اسید در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته و به مدت یک ساعت درون حمام آب و یخ، روی

الکتروکاتالیست ترکیبی Co-OBA و کربن سیاه ساخت شد و از دیدگاه ریخت‌شناختی و فعالیت مورد ارزیابی قرار دادند. بنزوئیک اسید به‌عنوان لیگندهای آلی استفاده شد. نتیجه‌ها نشان داد که کاتالیست تهیه‌شده ماندگاری مناسب در محیط قلیایی است [۱۲].

در پژوهشی دیگر، مخلوطی از فلزها با MOF که لیگندهای آلی آن تریسمیک اسید بود، ساخته (Fe/Co-MOF) و برای باتری‌های لیتیم هوا برای ORR معرفی شد. پتانسیل شروع و تعداد الکترون منتقل‌شده (n) به ترتیب ۰/۱۳- ولت و ۳ بود [۱۳].

ماو و همکارانش از چارچوب فلزی BTC-Cu (BTC=1,3,5-tricarboxylate) به‌عنوان کاتالیست کاتد یک پیل سوختی استفاده و عملکرد آن را با آزمایش‌های الکتروشیمیایی بررسی کردند [۱۴]. برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده، پتانسیل آغاز این کاتالیست در حدود ۰/۳۳- ولت نسبت به اکترو مرجع Ag/AgCl بود. همچنین، تعداد الکترون منتقل‌شده، ۳/۸ محاسبه شد که نشان می‌دهد این کاتالیست می‌تواند جایگزین مناسبی برای کاتالیست‌های پلاتینی باشد. در پژوهشی دیگر، سانگ و همکارانش [۱۵] عملکرد MOF (Fe) را برای باتری‌های لیتیمی-هوا در محیط قلیایی بررسی کردند. برپایه پژوهش آن‌ها، پیک مربوط به واکنش ORR در ولتاژ ۰/۲۸- V و در چگالی جریان ۷/۳ mA/cm<sup>2</sup>- مشاهده شد.

در پژوهش حاضر، برای نخستین بار، به‌منظور بهبود رسانایی الکتریکی Cu-MOF، NS-RGO با این نوع از MOF ترکیب شد. بدین منظور، GO با روش اصلاح‌شده هاسر ساخته شد. در مرحله بعد، GO تهیه‌شده با تیوره کاهش یافت و N و S بر صفحه‌های گرافن اکسید دوپه شدند (NS-RGO). در ادامه، غلظت‌های متفاوت NS-RGO (X%) به ساختار MOF افزوده شد تا پودر کاتالیست نهایی (X%) NS-RGO-Cu-MOF تولید شود. الکتروکاتالیست‌ها برای استفاده در ORR سمت کاتد ساخته شدند. ریخت‌شناسی و

1. Modified Hommer method

### ساخت چارچوب فلزی آلی مس (Cu-MOF)

پودر کاتالیست Cu-MOF به روش آب گرمایی تهیه شد. در این روش، ۰/۷۴ گرم  $\text{CuH}_6\text{N}_2\text{O}_9$ ، ۰/۶۸ گرم بنزوییک کربوکسیلیک اسید ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ ) و ۰/۴۸ گرم دابکو ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ ) به همراه ۱۵۰ میلی لیتر دی متیل فرم آمید (DMF)، در یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری مخلوط شدند. برای تشکیل یک تعلیق پایدار، مخلوط MOF با حمام فراصوت، همگن شد. در ادامه، مخلوط همگن شده به داخل یک دستگاه دم فشار<sup>۲</sup> ۵۰ میلی لیتری منتقل و به مدت ۳۶ ساعت در دمای  $120^\circ\text{C}$  گرمادهی شد. در مرحله پایانی، فراورده چندین بار با دی متیل فرم آمید شسته شد. پس از فرایند شست و شو، مخلوط به دست آمده، برای خشک شدن پایانی در یک آون تحت خلأ قراردادده شد. در بیشتر پژوهش های صورت گرفته بر MOFها به عنوان کاتالیست در بخش کاند یا آند یک پیل سوختی، از عملیات تفکافت (تجزیه گرمایی)، به عنوان مرحله پایانی ساخت الکتروکاتالیست استفاده شد [۱۶]. دمای تفکافت در گستره  $600^\circ\text{C}$  تا  $1000^\circ\text{C}$  بود [۱۷]. تفکافت کردن موجب پخش یکنواخت مکان های فعال بر ساختار متخلخل می شود. به عبارتی دیگر، موجب افزایش چگالی مکان های فعال و در نتیجه بهبود عملکرد الکتروشیمیایی کاتالیست می شود. در واقع، تفکافت کردن موجب افزایش استحکام و تثبیت ساختار کاتالیست می شود [۱۸].

### سنتر الکتروکاتالیست های GO-Cu-MOF و NS-RGO-

#### Cu-MOF

برای ساخت الکتروکاتالیست های نهایی، همانند ساخت Cu-MOF عمل شد، فقط در مرحله افزودن مواد جامد به حلال DMF، درصد های وزنی X از کل مواد جامد، گرافن اکسید (GO) و گرافن اکسید عامل دار شده با نیتروژن و گوگرد (NS-RGO) افزوده می شود. پودر

همزن قراردادده شد. هنگامی که محلول به دمای پایین رسید به نسبت ۱:۱ سدیم نیترات ( $\text{NaNO}_3$ ) (۰/۵ گرم) به محلول افزوده و ۲۰ دقیقه همزده شد. سپس، بشر در حمام آب و اتیلن گلیکل قرار گرفت و در دمای  $35^\circ\text{C}$  تا  $40^\circ\text{C}$  همزده شد. در گام بعدی، ۴۰ میلی لیتر آب به محلول افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $85^\circ\text{C}$  تا  $90^\circ\text{C}$  همزده شد. در ادامه، برای رقیق کردن محلول، ۱۰۰ میلی لیتر آب DI افزوده شد. در مرحله پایانی این فرایند، آب اکسیژنه به محلول افزوده شد. محلول نهایی به رنگ قهوه ای متمایل به پرتقالی بود. در انتها، محلول به دست آمده با آب و اسید شسته شده و برای دستیابی به پودر کاتالیست، در آون خلأ خشک شد.

### فرایند کاهش گرافن اکسید و عامل دار کردن دوگانه با نیتروژن و گوگرد

روش آب گرمایی برای دوپه کردن دوگانه (عامل دار کردن) و به طور همزمان کاهش گرافن اکسید به کار گرفته شد. در این روش، ابتدا ۵۰ میلی گرم GO در ۵۰ میلی لیتر از EG قرار گرفت و با فراصوت به مدت یک ساعت و نیم پراکنده شد، تا به یک مخلوط یکنواخت برسد. سپس نسبت ۱:۱۰ تیوره (۵۰۰ میلی گرم) در ۷۸ میلی لیتر EG حل شد و به محلول GO افزوده شد. برای همگن شدن کامل، محلول به دست آمده در دستگاه حمام فراصوت یا فراصوت کاوند<sup>۱</sup> دار قراردادده شد. در مرحله پایانی، محلول همگن به دست آمده به درون یک بالن ته گرد دو دهانه انتقال داده شد. با قراردادن یک عدد آهنربا در داخل بالن و اتصال لوله بازروانی به دهانه بالایی بالن، سامانه در داخل یک ظرف از جنس روی حاوی روغن سیلیکونی (به عنوان حمام) برای عملیات گرمادهی قراردادده شد. سپس به مدت ۵ ساعت و در دمای  $180^\circ\text{C}$  عملیات گرمادهی انجام شد. در مرحله پایانی، محلول به دست آمده شسته و در آون خلأ خشک شد.

می‌شوند. در این آزمون‌ها پتانسیل با یک گام ثابت تغییر داده می‌شود و شدت جریان به‌دست آمده ثبت می‌شود. برای انجام چنین آزمایشی حداقل نیاز به ۲ الکتروود است، الکتروود کار<sup>۲</sup> که در ارتباط با ماده تحت آزمون است و وظیفه آن، کنترل پتانسیل موردنظر و انتقال بار از کاتالیست مورد مطالعه است. در واقع، الکترووکاتالیست موردنظر بر این الکتروود لایه‌نشانی می‌شود. الکتروود دوم که نقش نیمه دیگر پیل را دارد و به الکتروود کاتر معروف است، باید پتانسیل شناخته‌شده‌ای برای سنجش پتانسیل الکتروود کار داشته باشد. قطر الکتروود کار که جوهر کاتالیست بر آن لایه نشانی شد، ۲ میلی‌متر بود. جوهر کاتالیست<sup>۳</sup> های تهیه‌شده با تحت فراصوت قراردادن ۲ میلی‌گرم پودر کاتالیست در ۱ میلی‌لیتر آب و الکل (۱:۱) و ۱۰ میکرولیتر نفیون ۵٪ وزنی به مدت ۱ ساعت، تهیه شد [۲۰]. سپس، مقدار ۵ میکرولیتر از جوهر کاتالیست بر الکتروود کار، با سرنگ جی‌سی چکانده شد. در این پژوهش، آزمایش‌های آمپروولت‌سنجی<sup>۴</sup> ۳ الکتروودی برای اندازه‌گیری و به‌دست آوردن نمودارهای آمپروولت‌سنجی<sup>۴</sup> چرخه‌ای (CV)، ولتامتری روبشی خطی<sup>۵</sup> (LSV) و آزمون آمپر زمان‌سنجی<sup>۶</sup> به‌کارگرفته شد.

#### آمپروولت‌سنجی چرخه‌ای (CV)

CV گونه‌ای از اندازه‌گیری‌های دینامیک الکتروشیمیایی، با هدف مطالعه ویژگی الکتروشیمیایی ماده مورد آزمون است. این آزمایش به‌منظور اثبات فعالیت کاتالیستی برای واکنش کاهش اکسیژن انجام شد. هر پیک در این آزمایش، نشان‌دهنده وقوع یک واکنش الکتروشیمیایی است. در نتیجه، کاتالیست موردنظر باید در حضور اکسیژن (دمیدن گاز اکسیژن)، پیک مربوط به واکنش ORR را نشان دهد. در ابتدای این آزمایش، محیط با گاز نیتروژن از اکسیژن خالی

الکترووکاتالیست‌های نهایی به‌صورت X % GO-Cu-MOF و X % NS-RGO-Cu-MOF نامگذاری شد. X درصد وزنی مواد جامد چارچوب فلزی آلی است که گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش‌یافته به آن افزوده شده است. برپایه پژوهش‌های پیشین [۱] که درصدهای وزنی ۶٪ و ۸٪ بیشتر استفاده شد، همین درصدهای وزنی برای GO و NS-RGO به‌کارگرفته شد. در پایان، پودر الکترووکاتالیست MOF-NS-RGO-Cu-۸٪ به یک کوره لوله‌دار منتقل و در دمای ۷۵۰ °C تحت گاز بی‌اثر نیتروژن، عملیات تفکافت انجام شد.

#### تعیین ویژگی‌های نمونه‌ها

برای تعیین ویژگی‌های فیزیکی، ساختار و نیز ریخت‌شناسی الکترووکاتالیست‌های تهیه‌شده برای واکنش کاهش اکسیژن، روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD) برای تعیین ساختار بلوری و اندازه نانوذره‌ها، میکروسکوپ الکترونی پویشی نشر میدانی (FESEM) برای مشخص شدن تغییرها در ساختار فیزیکی و ریخت الکترووکاتالیست‌ها و FTIR برای بررسی پیوندهای تشکیل‌شده بین اتم‌ها به‌کارگرفته شد.

#### آزمایش‌های الکتروشیمیایی

هدف از انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی به‌دست آوردن اطلاعات مهمی از عملکرد و سینتیک کاتالیست و برخی از ویژگی‌های مهم آن در واکنش ORR است. در ادامه، به معرفی آزمایش‌های متفاوت الکتروشیمیایی پرداخته می‌شود. آمپروولت‌سنجی گونه‌ای از آزمون‌های الکتروشیمیایی است که برای بررسی عملکرد الکترووکاتالیست، بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش برای سنجش عملکرد ماده مورد مطالعه، آن را در یک نیم‌پیل قرار داده و شدت جریان را به‌عنوان تابعی از ولتاژ به‌دست می‌آوریم. نمودارهای به‌دست‌آمده، نمودارهای آمپروولت‌سنجی نامیده

1. Field emission scanning electron microscope

2. Working electrode

3. Catalytic ink

4. Cyclic voltammetry

5. Linear sweep voltammetry

6. Chronoamperometry

### آمپرومانسنجی

برای بررسی پایداری کاتالیست‌های تهیه شده، از آزمون آمپرومانسنجی استفاده شد. در این آزمون الکترودها در محلول ۰/۵ مولار KOH، به عنوان الکترولیت قرار می‌گیرند و از گاز نیتروژن برای خروج اکسیژن از محیط استفاده می‌شود. سپس یک ولتاژ ثابت در حدود ولتاژ پیک که در آزمون CV به دست آمده است، برای الکترودها اعمال و جریان عبوری ثبت می‌شود. در پایان، نمودار تغییر شدت جریان بر حسب زمان رسم می‌شود. در این پژوهش، با اعمال ولتاژ ثابت ۰/۴ V- به مدت ۱۰۰۰ ثانیه، جریان تولیدی در سطح کاتالیست اندازه‌گیری شد. سپس نمودار چگالی جریان بر حسب زمان (J-t) رسم و پایداری جریان تولیدی با الکتروکاتالیست‌ها، بررسی شد.

تعداد الکترون منتقل شده  $(n)$

همان‌طور که پیش‌ازین بیان شد، برای انجام واکنش الکتروشیمیایی کاهش اکسیژن، دو مسیر ۲ الکترونی و ۴ الکترونی وجود دارد که همواره در پژوهش‌ها سعی بر ساخت الکتروکاتالیست‌هایی است که واکنش کاهش اکسیژن بر آن‌ها از راه ۴ الکترونی صورت پذیرد. برای بررسی تمایل هر الکتروکاتالیست به مسیر ۴ الکترونی یا ۲ الکترونی برای واکنش کاهش اکسیژن، از روش  $KL^4$  استفاده شد. در این روش، با توجه به نمودارهای LSV به دست آمده، به طور انتخابی چند ولتاژ که در گستره فعالیت آن الکتروکاتالیست قرار دارند، انتخاب می‌شوند. در ادامه، مقدار چگالی جریان در سرعت‌های متفاوت قرائت و معکوس آن‌ها گزارش می‌شود. در پایان، نمودار معکوس چگالی جریان  $(1/J)$ ، بر حسب معکوس مجذور سرعت زاویه‌ای  $(1/\omega)$  رسم می‌شود. نمودارهای درجه اولی به دست می‌آید که شیب آن خطوط (B) تابعی از تعداد الکترون منتقل شده (n) است [۲۱].

شد. پس از اعمال ولتاژ، هیچ‌گونه پیکی که نشان‌دهنده واکنش کاهش اکسیژن باشد، نباید مشاهده شود. چنین حالتی نشان‌دهنده این است که الکتروکاتالیست موردنظر ویژگی انتخاب‌پذیری دارد و فقط در حضور اکسیژن شروع به فعالیت می‌کند. آزمایش آمپرومانسنجی چرخه‌ای در الکترولیت اشباع‌شده با گازهای  $O_2$  و  $N_2$ ، در گستره ولتاژ ۱- تا ۰/۲ با سرعت روبش  $100 \text{ mv.s}^{-1}$  انجام شد.

### آمپرومانسنجی روبشی خطی (LSV)

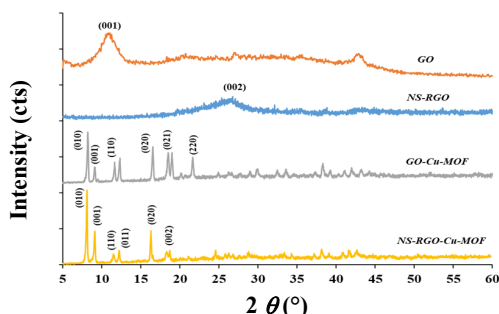
LSV گونه‌ای از روش‌های آمپرومانسنجی است که در آن جریان عبوری از الکترودها، در حالی که پتانسیل بین الکترودها و الکترودها شاهد به صورت خطی با زمان تغییر داده می‌شود، سنجیده می‌شود. در این روش پتانسیل در بازه ۰/۲ تا ۱ V و با سرعت روبش  $10 \text{ mV/s}$ ، تغییر می‌کند و جریان تولیدی بر حسب ولتاژ رسم می‌شود. هرچه جریان در بیشینه پیک، بالاتر باشد عملکرد کاتالیست بهتر خواهد بود. آزمایش LSV در حالت دینامیک الکترودها انجام می‌شود. به این صورت که، همزمان با دمیده شدن گاز اکسیژن به داخل محلول الکترولیت، الکترودها با یک الکتروموتور می‌چرخد. در آزمایش LSV، آزمون حساسیت بر سرعت چرخش الکترودها انجام می‌شود. در این پژوهش، گستره سرعت از ۵۰ تا ۲۵۰۰ RPM است. از آنجایی که، با افزایش سرعت چرخش الکترودها، مقاومت انتقال جرم اکسیژن کاهش می‌یابد و اکسیژن بیشتری بر سطح الکترودها قرار می‌گیرد، چگالی جریان تولیدی افزایش می‌یابد. شاخصی که در این آزمایش بسیار مهم است، پتانسیل آغاز<sup>۲</sup> است. این پتانسیل نشان‌دهنده این است که واکنش کاهش اکسیژن در چه ولتاژی آغاز می‌شود.

1. Scan rate

2. Onset potential

3. Electrone transferred number

4. Koutecky-Levich (KL)



شکل ۱ الگوی XRD برای الکتروکاتالیست‌های تهیه شده

در الگوی نمونه کاهش‌یافته، پیک مربوط به (۰۰۱) که مشخصه اصلی گرافن اکسید است، حذف شده است. در واقع می‌توان نتیجه گرفت که عوامل اکسیژن‌دار که در فرایند اکسایش گرافن شکل گرفته بودند، از بین رفته‌اند. همچنین، می‌توان مشاهده کرد که پیک مربوط به (۰۰۲) در  $2\theta$  برابر با  $25^\circ$  ظاهر شده است. این پیک مربوط به مواد کربنی است و می‌توان نتیجه گرفت که فرایند کاهش گرافن اکسید با هدف حذف عوامل اکسیژن‌دار، به‌طور کامل انجام شده است. این پیک نسبت به پیک مربوط به گرافن اکسید، پهن‌تر است. در ضمن، فاصله بین لایه‌ای  $0.33$  نانومتر است که نشان می‌دهد، صفحه‌ها به هم نزدیک‌تر شده‌اند. برپایه پژوهش‌های صورت گرفته، پیک مربوط به شکل‌گیری ساختار MOF، در زوایای  $2\theta$  کوچکتر از  $10^\circ$  نمایان می‌شود. همان‌طور که مشخص است دو پیک اصلی ساختار MOF در الگوهای XRD نمونه‌های حاوی MOF، دیده می‌شود که ناشی از جذب سطحی MOF بر سطح گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش‌یافته است. از طرفی به دلیل جذب سطحی MOFها بر صفحه‌های گرافن، پیک مربوط به GO و NS-RGO با شدت بسیار کمی قابل مشاهده است. پس از تف‌کافت، ساختار بلوری MOF با حذف تعدادی از لیگاندها از بین رفته است.

ریخت‌شناسی الکتروکاتالیست‌های تهیه شده با تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی آن‌ها انجام شد. شکل ۲ تصاویر

الکترون منتقل شده (n) با معادله‌های ۱ تا ۴ محاسبه می‌شود [۲۲].

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_K} + \frac{1}{B\omega^{0.5}} \quad (1)$$

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_K} + \frac{1}{0.62 nFC_0(D_0)^{\frac{2}{3}} v^{\frac{1}{6}} \omega^{0.5}} \quad (2)$$

$$\omega = 2\pi N \quad (3)$$

$$B = 0.62 nFC_0(D_0)^{\frac{2}{3}} v^{-\frac{1}{6}} \quad (4)$$

در این معادله‌ها،  $J$  (mA/cm<sup>2</sup>) چگالی جریان اندازه‌گیری شده،  $J_K$  (mA/cm<sup>2</sup>) جریان درگستره سینتیکی،  $N$  (RPM) سرعت خطی دیسک چرخان،  $F$  ثابت فارادی (C.mol<sup>-1</sup>)،  $n$  تعداد الکترون‌های منتقل شده،  $\omega$  (rad/s) سرعت زاویه‌ای دیسک چرخان و  $v$  گرانروی سینماتیکی الکترولیت (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)، هستند. در محلول ۰/۱ مولار KOH،  $C_0$  و  $D_0$  به ترتیب برابر با  $10^{-3}$  mol/l و  $1/2$  cm<sup>2</sup>/s و  $10^{-5}$  mol/l است. همچنین، در محلول ۰/۵ مولار H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>،  $C_0$  و  $D_0$  به ترتیب برابر با  $10^{-3}$  mol/l و  $1/6$  cm<sup>2</sup>/s و  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s است.

## نتیجه‌ها و بحث

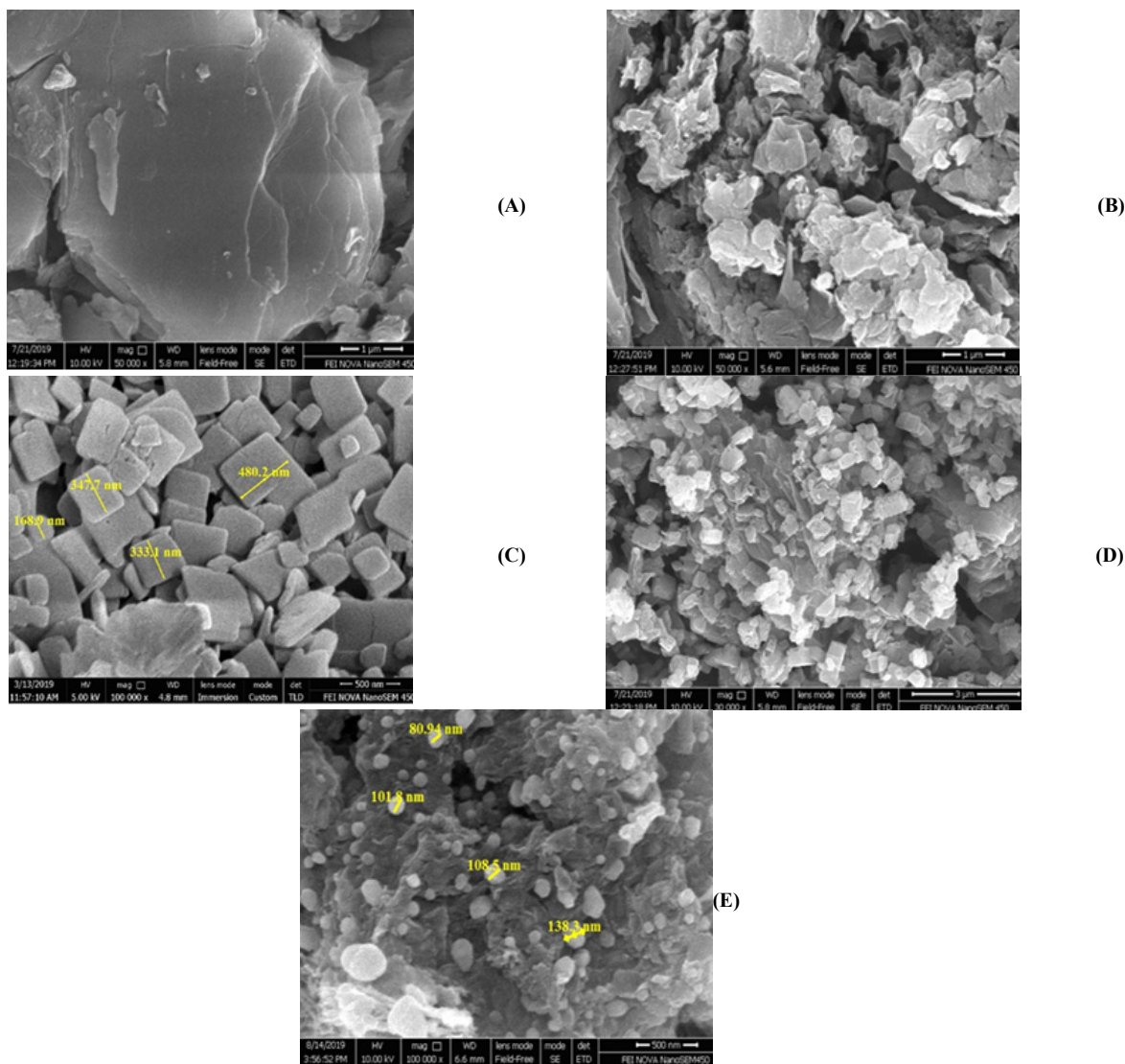
### آزمایش‌های فیزیکی

برای بررسی ساختار کاتالیست‌ها، آزمون XRD در گستره  $2\theta$  از ۰ تا ۱۰۰ درجه صورت گرفت. شکل ۱ الگوهای XRD الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده را نمایش می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، پیک (۰۰۱) در  $2\theta$  برابر با  $11^\circ$  برپایه پژوهش‌های پیشین، مربوط به گرافن اکسید است و می‌توان ادعا کرد که گرافن اکسید، با روش اصلاح‌شده هامر، تهیه‌شده است. باتوجه به این پیک فاصله بین لایه‌ای برای صفحه‌های گرافن اکسید  $0.33$  نانومتر است.

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

SEM مربوط به الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده را نمایش می‌دهد. برپایه این تصاویر، صفحه‌های گرافن اکسید به درستی شکل گرفته و ساختار یکنواختی دارند. ساختار گرافن اکسید یافته همانند گرافن اکسید به صورت ورقه‌ای است. در الکتروکاتالیست NS-RGO، به دلیل انجام عملیات گرمایی بازروانی در دمای بالا ( $180^{\circ}\text{C}$ ) و فراصوت که موجب همگن شدن محلول می‌شود، صفحه‌ها کوچک‌تر و به یکدیگر نزدیک‌تر شده‌اند. همچنین، عوامل نیتروژن‌دار و گوگردار جایگزین کربن‌هایی با عوامل اکسیژن‌دار شده‌اند. برهم‌کنش بین صفحه‌ها افزایش پیدا کرده و صفحه‌ها به هم نزدیک شده‌اند که این را می‌توان به عنوان تفاوت پایه‌ای بین دو ساختار الکتروکاتالیست‌های GO و NS-RGO بیان کرد. همچنین، می‌توان دید که، صفحه‌های NS-RGO به صورت یکنواخت شکل گرفته‌اند. ساختار چارچوب فلزی آلی به درستی شکل گرفته و حالت بلوری مربعی و یکنواخت دارد. همچنین، اندازه صفحه‌های چارچوب فلزی آلی در گستره نانومتر قرار دارد. برپایه تصاویر گرفته‌شده، صفحه‌های MOF به خوبی بر صفحه‌های گرافن اکسید تشکیل شده و پیوند برقرار کرده‌اند (شکل E). همچنین، توزیع صفحه‌های MOF بر صفحه‌های گرافن اکسید، به صورت یکنواخت صورت گرفته است. در مقایسه با تصاویر SEM الکتروکاتالیست MOF-Cu-GO ۶٪، می‌توان مشاهده کرد که صفحه‌های MOF بیشتری بر پایه کربنی NS-RGO پیوند برقرار کرده‌اند. دلیل این اتفاق حضور اتم‌های گوگرد و نیتروژن می‌باشد که، که مانند لنگرگاهی عمل می‌کنند که منجر به اتصال قوی پیوند توده‌های فلزی به سطح صفحه‌های کربن می‌شود. یون‌های فلزی با سهولت بیشتری، جذب نقاط با بار منفی بیشتری می‌شوند. الکترون‌گاتیوی گوگرد و نیتروژن از کربن بیشتر است در نتیجه موجب ایجاد جز بار منفی می‌شود و یون‌های فلزی مس ( $\text{Cu}^{2+}$ ) را به سمت خود می‌کشند. پس از جذب یون‌های فلزی، صفحه‌های MOF، بر سطح گرافن اکسید کاهش یافته شکل می‌گیرند. به همین دلیل، عوامل نیتروژن‌دار و گوگرد دار با ایجاد بارهای منفی، با بار مثبت فلزات MOF پیوند خوبی برقرار

کرده‌اند. همچنین، مشخص شد که ساختار این الکتروکاتالیست در گستره نانومتر قرار گرفته است. با افزایش درصد وزنی NS-RGO، MOF‌های بیشتری بر صفحه‌های آن جذب شده‌اند. پس از تفکافت، با حذف ساختار بلوری و لیگندهای آلی، جذب سطحی MOF بر گرافن اکسید کاهش یافته بهتر انجام شده و ساختار تثبیت گشته است. در واقع با تفکافت به دلیل ایجاد تعدادی پیوندهای دوگانه و سه گانه، رسانایی الکتروکاتالیست بهبود می‌یابد. همچنین، می‌توان مشاهده کرد که، اندازه ذره‌ها در گستره نانومتر قرار دارند. شکل ۳ طیف‌های FTIR الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده را نشان می‌دهد. طیف FTIR برای گرافن اکسید، گروه‌های متفاوت عملکردی اکسیژن را نشان می‌دهد. یک نوار شدید در  $3410\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه هیدروکسیل (O-H) است. نوار بسیار ضعیفی در  $2920\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-H است. همچنین، عملکرد ارتعاش کششی گروه کربنیل (C=O) در  $1820\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. نوار جذب  $1618\text{ cm}^{-1}$  متعلق به حضور C=C است. نوار دیگری در  $1381\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی کربوکسیل (C-OH) اشاره دارد. نوار نزدیک به  $1071\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه آلکوکسی (C-O) است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شدت نوارهای مرتبط با گروه‌های O-H و کربنیل در طیف NS-RGO نسبت به طیف GO به علت حذف گروه‌های عملکردی اکسیژن، کمتر شده است [۳۸]. همچنین، یک نوار جدید در  $1206\text{ cm}^{-1}$  نمایان است که مربوط به ارتعاش کششی C-N است. می‌توان نتیجه گرفت که کاهش GO به درستی انجام شده است. برپایه طیف FTIR نمونه Cu-MOF، نوار پهن در  $3434/04\text{ cm}^{-1}$  همراه با ارتعاش کششی O-H است. همچنین، نوار  $2931\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی متقارن O-H نسبت داده می‌شود. نوار  $1675/51\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش C=O از COOH است. نوار دیگر در گستره  $1400$  تا  $1612\text{ cm}^{-1}$  متعلق به کشش حلقه فنیل C=C است.

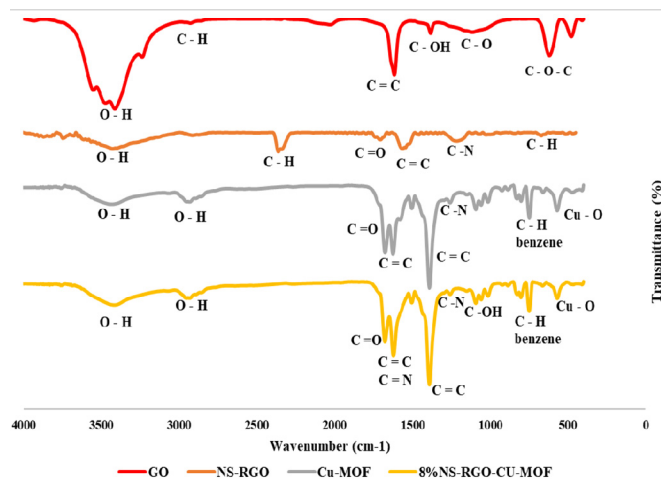


شکل ۲ تصاویر SEM مربوط به الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده (A) GO، (B) NS-RGO، (C) Cu-MOF، (D) Cu-MOF-RGO-Cu-MOF و (E) Cu-MOF-RGO-Cu-MOF

ارتعاش کششی O-H ( $3434/04 \text{ cm}^{-1}$ ) افزایش و شدت نوار مربوط به C=O به کاهش می‌یابد. همچنین، مکان این نوار از  $1675/5 \text{ cm}^{-1}$  به  $1626 \text{ cm}^{-1}$  تغییر یافته است که به دلیل از بین رفتن پروتون‌ها توسط دو گروه C=O است [۴۴]. همچنین، نوار  $1059/71 \text{ cm}^{-1}$  متعلق به کشش پیوند C-OH است. نوار جدید که حاکی از وجود GO است، در  $\text{cm}^{-1}$

نوار  $1267 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش C-N است. ارتعاش حلقه بنزن C-H در  $752 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. نوارهای  $620^1$  و  $580$  مربوط به ارتعاش کششی مس - اکسیژن ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) و نوار  $472/71 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به N-Cu [۴۲]. طیف FTIR نمونه NS-RGO-Cu-MOF ۸٪ نشان می‌دهد که با هیبرید شدن GO و مس-MOF، شدت نوار مرتبط با

۵۹۰<sup>۱</sup> ظاهر می‌شود. همچنین، شدت نوار مربوط  $C = C$  افزایش می‌یابد. با ترکیب NS-RGO به جای GO، شدت



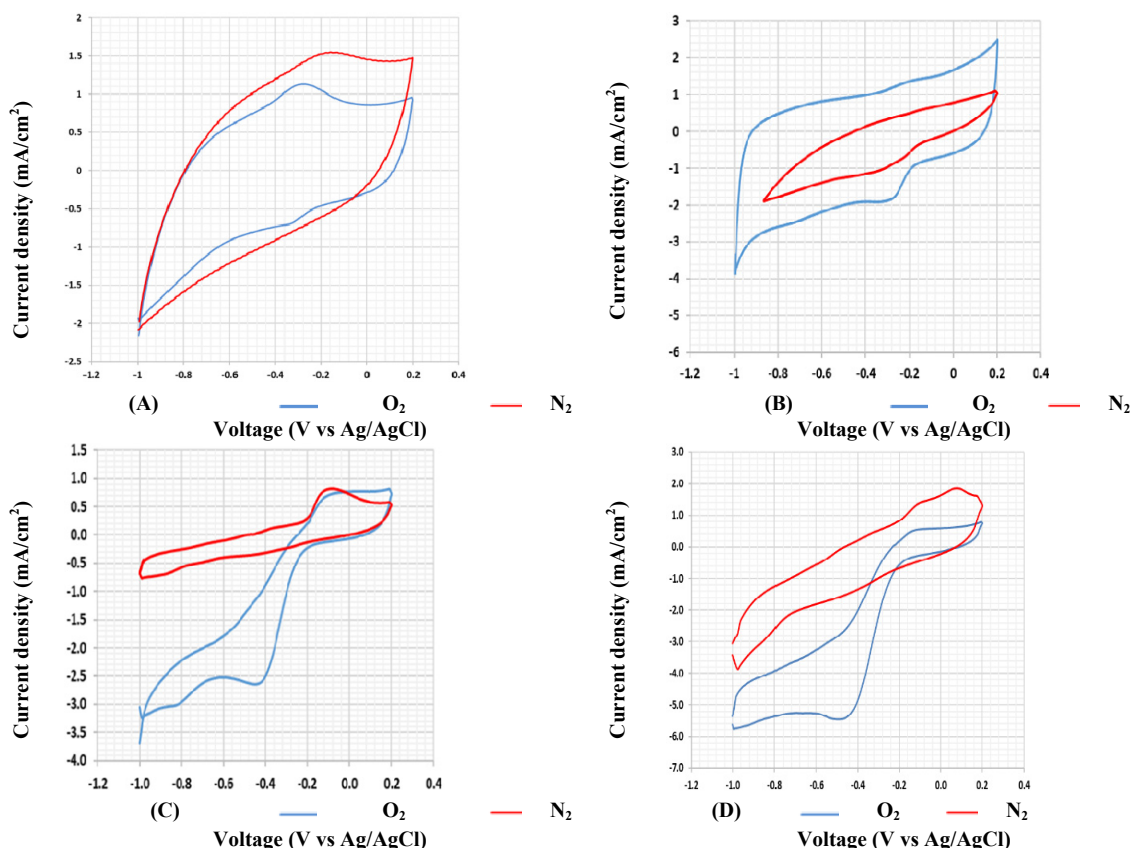
شکل ۳ نتیجه‌های آزمون FTIR برای الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده

سینتیک و فعالیت الکتروشیمیایی پودر کاتالیست نهایی شده است. شکل ۵ نتایج آزمایش LSV برای الکتروکاتالیست‌های سنتز شده، Pt/C ۲۰٪ و مقایسه بین آن‌ها را نمایش می‌دهد. در همه آزمایش‌ها، با افزایش سرعت چرخش الکتروکاتالیست، به دلیل کاهش مقاومت انتقال جرم اکسیژن و تجمع اکسیژن بیشتر بر سطح الکتروکاتالیست، چگالی جریان تولیدی افزایش یافته است. پتانسیل آغاز نیز که نشان‌دهنده شروع واکنش ORR است و معیاری برای سنجش سینتیک الکتروکاتالیست، ارزیابی شد. همان‌طور که در جدول ۱ مشخص است، کاهش گرافن اکسید موجب بهبود سینتیک واکنش می‌شود و پتانسیل آغاز از  $-0.16\text{ V}$  به  $-0.1\text{ V}$  انتقال پیدا کرده است. همچنین، کربن‌دار کردن Cu-MOF با GO و NS-RGO، سبب بهبود چشمگیر عملکرد الکتروکاتالیست شده است. پتانسیل آغاز الکتروکاتالیست NS-RGO-Cu-MOF ۸٪ در حدود  $-0.06\text{ V}$  است که به الکتروکاتالیست تجاری پلاتین با پتانسیل آغاز در حدود صفر، بسیار نزدیک است.

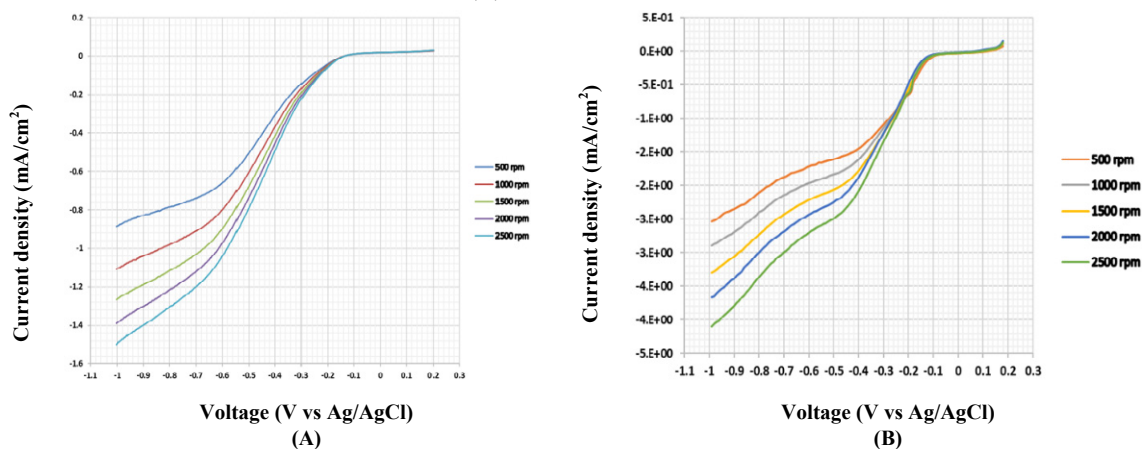
#### آزمون‌های الکتروشیمیایی

شکل ۴ نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون CV برای الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده را ارائه می‌دهد. همه الکتروکاتالیست‌ها در حضور نیتروژن فاقد پیکی هستند که نشان دهنده وقوع واکنش الکتروشیمیایی باشد، در نتیجه خاصیت التهاب‌پذیری مطلوبی دارند. با احیای گرافن اکسید، شدت پیک واکنش ORR افزایش یافته و به مقادیر مثبت‌تر منتقل شده است، که نشان می‌دهد فعالیت الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست بهبود یافته است. همچنین، با کربن‌دار کردن Cu-MOF، فعالیت الکتروشیمیایی و سینتیک ارتقا یافته است. ترکیب ۸٪ وزنی گرافن اکسید عامل‌دار شده موجب انتقال پیک واکنش ORR به ولتاژ  $-0.08\text{ V}$  و ولت شده است. چگالی جریان در ولتاژ مربوط به واکنش ORR  $\text{mA/cm}^2$  ۳/۵- در واقع می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب NS-RGO با چارچوب فلزی آلی مس، سبب افزایش چشمگیر

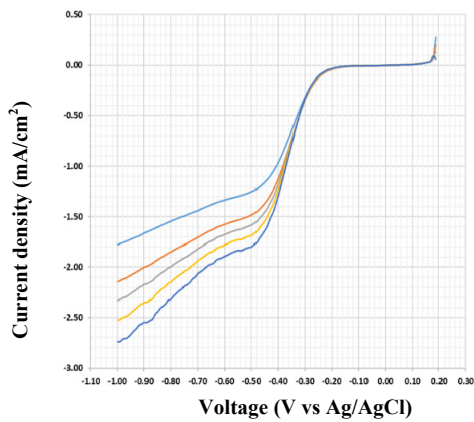




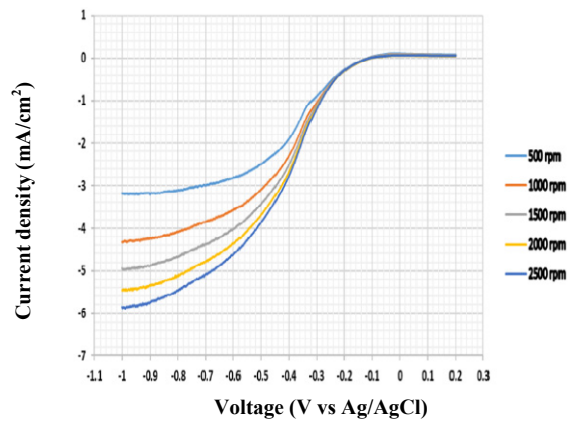
شکل ۴ نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون LSV برای الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده (A) GO، (B) NS-RGO، (C) Cu-MOF و (D) GO-Cu-MOF ۶٪



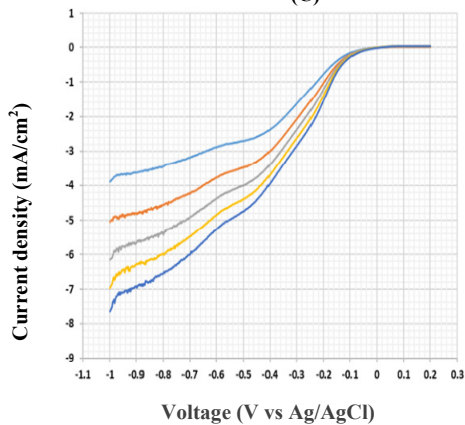
شکل ۵ نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون LSV برای الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده (A) GO، (B) NS-RGO، (C) Cu-MOF، (D) GO-Cu-MOF ۶٪، (E) NS-RGO-Cu-MOF ۶٪، (F) NS-RGO-Cu-MOF ۸٪، (G) Pt/C ۲۰٪ و مقایسه سرعت کاتالیست‌ها در ۲۵۰۰ دور در دقیقه (H)



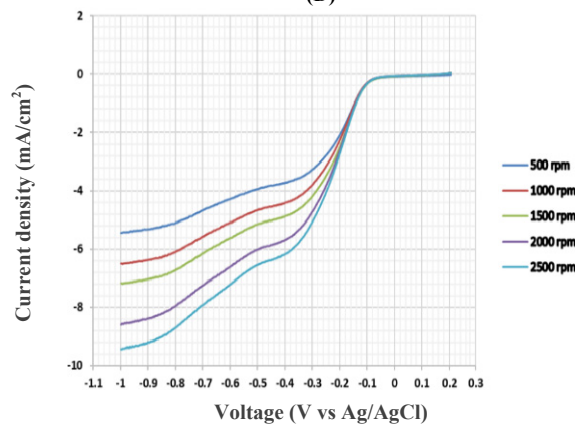
(C)



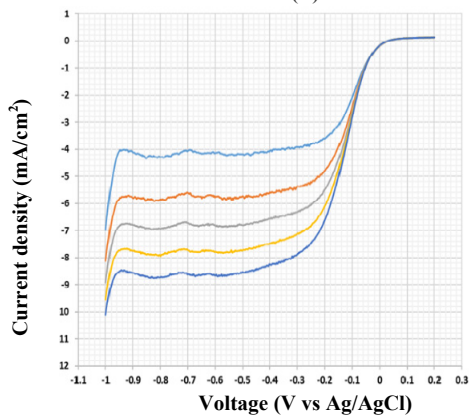
(D)



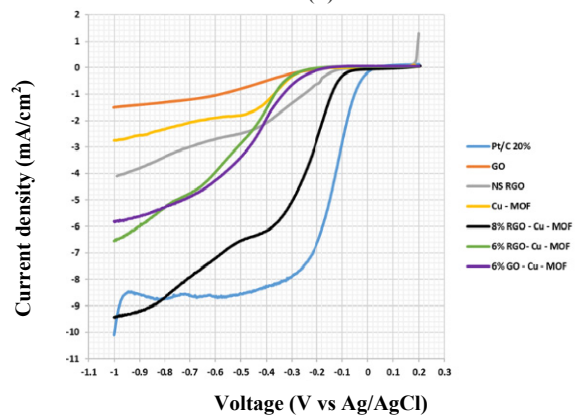
(E)



(F)



(G)



(H)

ادامه شکل ۵ نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون LSV برای الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده (A) GO، (B) NS RGO، (C) Cu-MOF، (D) GO-Cu-MOF ۶٪، (E) NS-RGO-Cu-MOF ۶٪، (F) NS-RGO-Cu-MOF ۸٪، (G) Pt/C ۲۰٪ و مقایسه سرعت کاتالیست‌ها در ۲۵۰۰ دور در دقیقه (H)

جدول ۱ مقايسه پتانسيل آغاز الكتروكاتاليسـتـهاـي تهيهـشـده و تجاري ۲۰Pt/C %

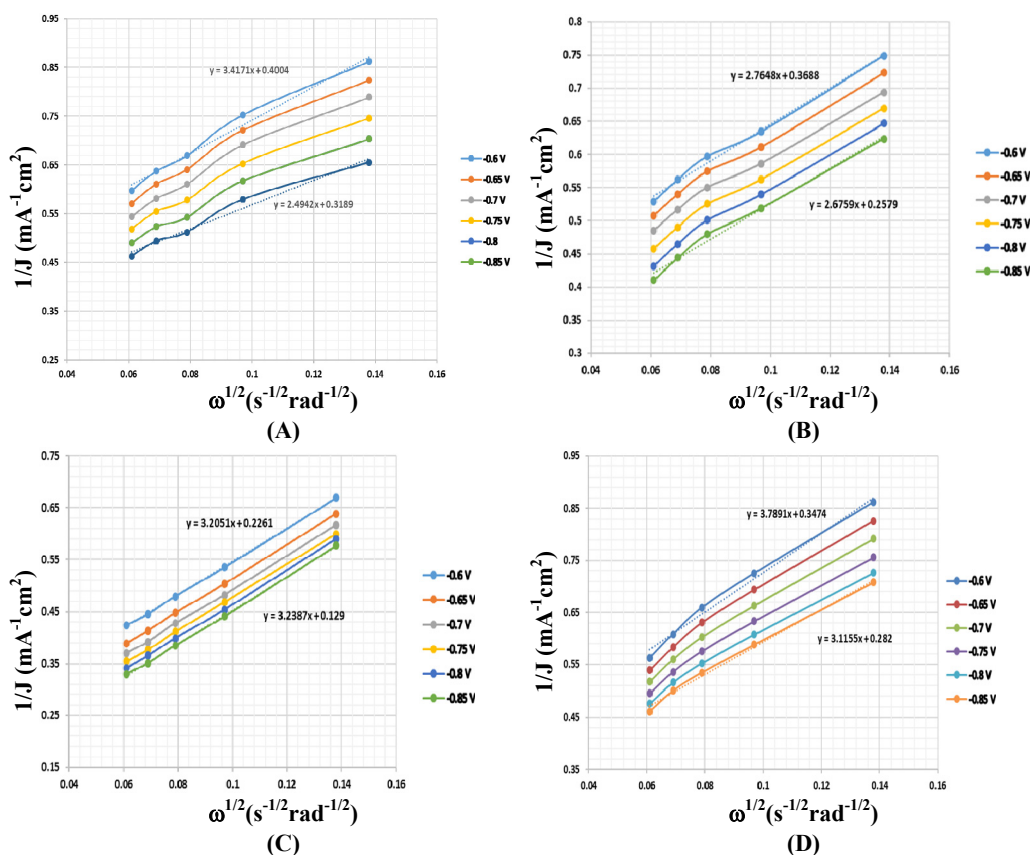
پتانسيل آغاز (V vs Ag/Ag/Cl)	نام الكتروكاتاليسـت
-۰٫۱۶	GO
-۰٫۱	NS - RGO
-۰٫۲۲	Cu - MOF
-۰٫۱۱	% ۶ GO - Cu- MOF
-۰٫۰۶	% ۸ NS - RGO - Cu- MOF
صفر	% ۲۰ Pt/C

جدول ۲ مقايسه تعداد الكتروـنـ منـتـقـلـ شـده (n) با الكتروكاتاليسـتـهاـي تهيهـشـده و الكتروكاتاليسـت تجاري ۲۰Pt/C % در ولتاژ V -۰٫۶-

میزان الكتروـنـ منـتـقـلـ شـده (n)	نام الكتروكاتاليسـت
۲٫۶۴	GO
۳٫۱۴	NS - RGO
۲٫۵۴	Cu - MOF
۲٫۹۴	% ۶ GO-Cu- MOF
۳٫۵۳	% ۸ NS - RGO-Cu- MOF
۳٫۷۸	% ۲۰ Pt/C

تعداد الكتروـنـ منـتـقـلـ شـده با هر کدام از الكتروكاتاليسـتـهاـي تهيهـشـده با استفاده از معادله‌هاـي ۱ تا ۴ كه در بخش روش پژوهش شرح داده شد، محاسبه مي‌شود. نتايج بررسي تعداد الكتروـنـ منـتـقـلـ شـده (n) با الكتروكاتاليسـتـهاـي تهيهـشـده در شكل ۶ نشان داده شده است. تهـدـاد الكتروـنـ منـتـقـلـ شـده با الكتروكاتاليسـتـهاـي تهيهـشـده و الكتروكاتاليسـت تجاري ۲۰ Pt/C % در جدول ۲ به‌طور خلاصه بيان شده است. همان‌طور كه مشاهده مي‌شود، تعداد n براي GO در حدود ۲٫۶۴ است. مي‌توان نتيجـه گرفت كه الكتروكاتاليسـت GO تمايل به مسير دو الكتروني براي واكنش ORR دارد و دليل اين اتفاق، خنثي‌بودن سطح اين الكتروكاتاليسـت است. با عامل‌دار كردن گرافن اكسيد با گوگرد و نيتروژن و همچنين، کاهش هم‌زمان آن، رسانش الكتريكي و سينيتك الكتروكاتاليسـت، به‌طور زيادي بهبود پيدا کرده و n به ۳٫۱۴ افزايش يافته است.

برپايه آزمون‌هاـي انجام‌شده، عمليات تف‌كافت تاثير چشمگيري بر بهبود فعاليت الكتروشيميايي الكتروكاتاليسـت NS-RGO داشته است. در حقيقت، اتم‌هاـي نيتروژن و گوگرد به دليل بالاتر بودن الكتروـنـ كـشـانـي آن‌ها نسبت به اتم‌هاـي كـربن، توزيـع بار الكتريكي بالاتري دارند و موجب جذب مولكول‌هاـي اكسيژن بيشتر مي‌شوند. n براي الكتروكاتاليسـت Cu-MOF برابر با ۲٫۵۴ است. اگرچه چارچوب‌هاـي فلزي آلي به دليل چگالي سطح بالا و ساختار متخلخل، جاذب‌هاـي بسيار مناسبـي هستند، ولي به دليل پايين بودن قدرت انتقال الكتروـن، n آن‌ها بالا نيست. با تركيب MOFها با مواد پايه كـربني، رسانش الكتريكي و در نتيجه سينيتك آن‌ها به‌طور زيادي افزايش مي‌يابد. با تركيب GO ۶ % و NS-RGO ۸ %، تعداد الكتروـنـ منـتـقـلـ شـده به ترتيب به ۲٫۹۴ و ۳٫۵۳ افزايش مي‌يابد.

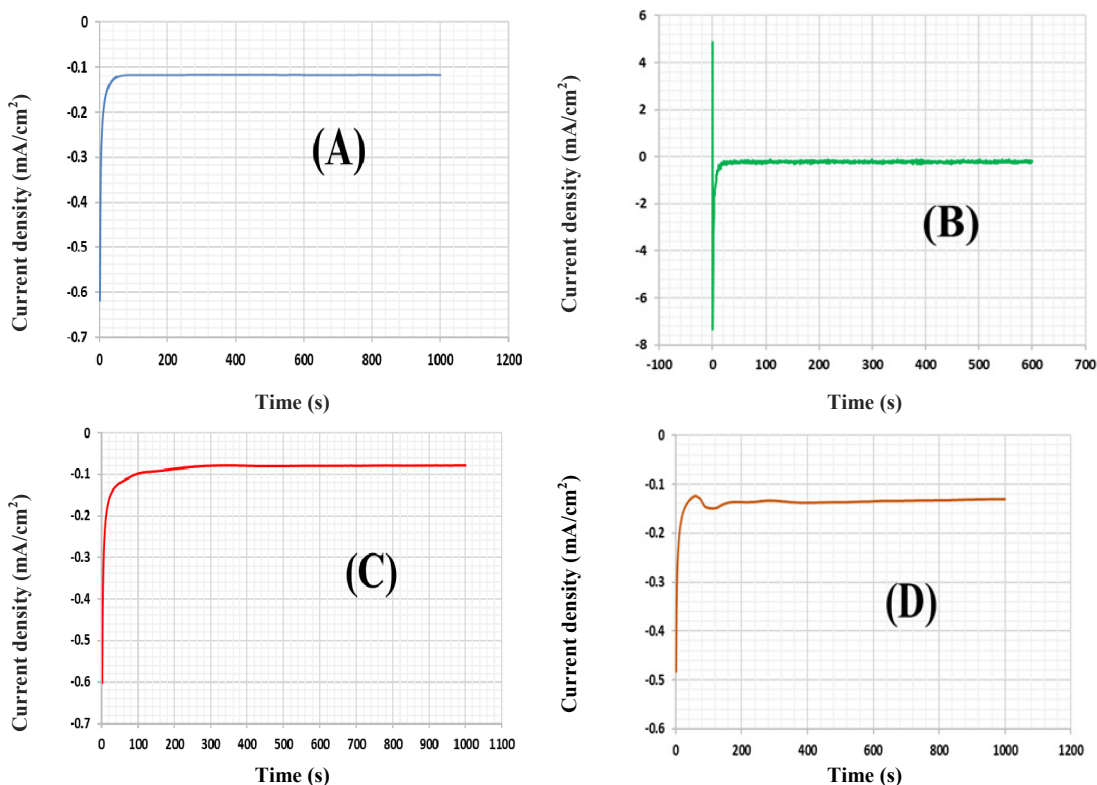


شکل ۶ نتیجه‌های به دست آمده از بررسی الکترون‌های منتقل شده (n) با الکتروکاتالیست‌های تهیه شده (A) NS RGO، (B) Cu - MOF، (C) GO - Cu - MOF و (D) NS-RGO-Cu-MOF

همان‌طور که در توضیح آزمون آمپر زمان سنجی در بخش تجربی ذکر شد، برای بررسی پایداری کاتالیست بخش کاتد یا بخش آند، از آزمایش آمپر زمان سنجی استفاده شد. در این پژوهش، با اعمال ولتاژ ثابت  $-0.75$  V و در مدت زمان ۱۰۰۰ ثانیه، نمودار چگالی جریان به عنوان تابعی از زمان رسم و پایداری الکتروکاتالیست‌های تهیه شده بررسی شد. شکل ۷ نتیجه‌های به دست آمده از آزمون آمپر زمان سنجی برای ۴ الکتروکاتالیست تهیه شده را نمایش می‌دهد. در میان الکتروکاتالیست‌های تهیه شده، الکتروکاتالیست NS-RGO، سریع‌ترین زمان رسیدن به پایداری را داشت (۲۰ ثانیه). همچنین، الکتروکاتالیست‌های

همان‌طور که در توضیح آزمون آمپر زمان سنجی در بخش تجربی ذکر شد، برای بررسی پایداری کاتالیست بخش کاتد یا بخش آند، از آزمایش آمپر زمان سنجی استفاده شد. در این پژوهش، با اعمال ولتاژ ثابت  $-0.75$  V و در مدت زمان ۱۰۰۰ ثانیه، نمودار چگالی جریان به عنوان تابعی از زمان رسم و پایداری الکتروکاتالیست‌های تهیه شده بررسی شد. شکل ۷ نتیجه‌های به دست آمده از آزمون آمپر زمان سنجی برای ۴ الکتروکاتالیست تهیه شده را نمایش می‌دهد. در میان الکتروکاتالیست‌های تهیه شده، الکتروکاتالیست NS-RGO، سریع‌ترین زمان رسیدن به پایداری را داشت (۲۰ ثانیه). همچنین، الکتروکاتالیست‌های

عملکرد و فعالیت Cu - MOF به طور قابل توجهی بهبود یافته است.



شکل ۷ نتیجه‌های به دست آمده از آزمون آمپر زمان سنجی برای بررسی پایداری الکتروکاتالیست‌های تهیه شده: (A) GO، (B) NS-RGO، (C) MOF و (D) ۶٪ GO-Cu-MOF

جدول ۳ مقایسه پتانسیل آغاز بین الکتروکاتالیست این پژوهش و پژوهش‌های گذشته

نام الکتروکاتالیست	پتانسیل آغاز (V vs. Ag/AgCl)	نویسندگان	مرجع
NS-RGO-Cu-MOF ۸٪	-۰٫۰۶	-	پژوهش حاضر
Fe-BTC	-۰٫۱۲	Song, Guoqiang, et al.	[11]
(Fe/Co)-BTC	-۰٫۱۳	Wang, Hao, et al.	[13]
Cu <sub>2</sub> (TMBDI)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-۰٫۱۳	Jiang, Min, et al.	[23]
Co-Oxybis (benzoic acid)	-۰٫۱۹۷	Fan, Tianyu, et al.	[12]
Co/MIL - 101(Cr) - O	-۰٫۱۲	Xiaobo He et al.	[24]
Co/MIL - 101(Cr)	-۰٫۰۸	Xiaobo He et al.	[24]

## نتیجه گیری

- در این پژوهش، ۵ الکتروکاتالیست NS-RGO، GO، Cu-MOF، MOF-Cu-6% و NS-RGO-MOF، ۸% Cu- برای بررسی ساختار و فعالیت شیمیایی الکتروکاتالیست‌های تهیه شده، روش‌های XRD، SEM و FTIR و آزمون‌های الکتروشیمیایی شامل CV، LSV و آمپرومانسنجی به کار گرفته شدند. فعالیت الکتروشیمیایی نمونه‌های تهیه شده با الکتروکاتالیست تجاری Pt/C ۲۰% مورد مقایسه قرار گرفتند. مهم‌ترین نتایج این پژوهش به شرح زیر است:
- گرافن اکسید موجب افزایش مقاومت مکانیکی و گرمایی و سطح ویژه، نسبت به گرافیت شد.
  - فرایند کاهش گرافن اکسید با عامل‌دار کردن عامل‌های نیتروژن و گوگرد با تیوره، موجب افزایش چشمگیر رسانایی و فعالیت الکتروکاتالیست شد.
  - برپایه الگوهای XRD، کاهش گرافن اکسید به درستی انجام شد. همچنین، صفحه‌ها ریزتر و به هم نزدیکتر شدند.
  - عامل‌دار کردن نیتروژن و گوگرد با روش گرمایی، موجب ایجاد حفرات و بهم‌ریختن ساختار اولیه گرافن با ایجاد شکستگی در صفحه‌ها شد.
  - تصویرهای SEM نشان دادند که الکتروکاتالیست‌های تهیه شده در گستره نانومتر قرار داشتند. همچنین، با کاهش گرافن اکسید و حذف عوامل اکسیژن‌دار، ذره‌های MOF بیشتری بر سطح گرافن جذب شدند.
  - برپایه آزمون‌های CV، در همه الکتروکاتالیست‌ها در حضور گاز اکسیژن، واکنش کاهش اکسیژن رخ داد.
- همچنین، الکتروکاتالیست‌های تهیه شده از ویژگی‌گزینه‌پذیری خوبی برخوردار بودند.
- برپایه آزمون‌های LSV، با افزایش سرعت چرخش الکتروود کار، چگالی جریان تولیدی افزایش یافت.
  - الکتروکاتالیست NS-RGO-Cu-MOF ۸%، بهترین عملکرد الکتروشیمیایی را داشت. همچنین، پتانسیل آغاز این الکتروکاتالیست ۰/۰۶ V- به دست آمد که عملکرد نزدیکی به الکتروکاتالیست تجاری پلاتین داشت.
  - با ترکیب درصد‌های وزنی متفاوت GO و NS-RGO با Cu-MOF، تعداد الکترون منتقل شده (n) بالای سه به دست آمد. به بیانی دیگر، رسانش الکترونی چارچوب فلزی آلی با کربن دار کردن افزایش یافت و واکنش ORR به مسیر چهار الکترونی تمایل داشت.
  - با ترکیب ۸% وزنی NS-RGO با Cu-MOF، الکترون‌های منتقل شده (n) ۳۹% افزایش یافت و به ۳/۵۳ رسید که نشان‌دهنده نزدیک شدن واکنش کاهش اکسیژن به مسیر چهار الکترونی بود.
  - آزمون آمپرومانسنجی نشان داد که الکتروکاتالیست‌های تهیه شده از پایداری مناسبی در شرایط عملیاتی برخوردار بودند.

## سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از دانشکده علوم و فنون نوین دانشگاه تهران که پژوهشگران را در انجام این پژوهش کاربردی یاری کردند، کمال سپاسگزاری و قدردانی را دارند.

## مراجع

- [1] Hemmatabady, H.; Mehrpooya, M.; Mousavi, S.A.; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 142, 1-19, 2020.
- [2] Mehrpooya, M.; Valizadeh, F.; Askarimoghadam, R.; Sadeghi, S.; Pourfayaz,

- F.; Mousavi, S.A. The European Physical Journal Plus 135 (7), 1-17, 2020.
- [3] Mousavi, S.A.; Mehrpooya, M.; Energy 2021, 214, 119053
- [4] Ghorbani, B.; Mehrpooya, M.; Mousavi, S.A., Journal of Cleaner Production 220, 1039-1051, 2019.
- [5] Fakhari, I.; Behzadi, A.; Gholamian, E.; Ahmadi, P.; Arabkoohsar, A., Journal of Cleaner Production 290, 125205, 2020.
- [6] Wang, H.G.; Wu, Z.; Meng, F.L.; Ma, D.L.; Huang, X.L.; Wang, L.M.; Zhang, X.B.; Chemistry Europe 6(1), 56-60, 2013.
- [7] Sun, H.; Su, H.; Ma, X.; Zhang, P.; Zhang, X.; Dai, X.; Gao, J.; Chen, C.; Sun, S.G.; Electrochimica Acta. 205, 53-61, 2016.
- [8] Furukawa, H.; Cordova, K.E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O.M.; Science 341(6149), 1230444, 2013.
- [9] Ma, S.; Goenaga, G.A.; Call, A.V.; Liu, D. J.; Chemistry–A European Journal 17(7), 2063-2067, 2011.
- [10] Proietti, E.; Jaouen, F.; Lefèvre, M.; Larouche, N.; Tian, J.; Herranz, J.; Dodelet, J.P. J. N. C., Nature Communications 2, 416-426, 2011.
- [11] Song, G.; Wang, Z.; Wang, L.; Li, G.; Huang, M.; Yin, F.; Chinese Journal of Catalysis 35(2), 185-195, 2014.
- [12] Fan, T.; Yin, F.; Wang, H.; He, X.; Li, G., International Journal of Hydrogen Energy 2017, 42(27), 17376-17385.
- [13] Wang, H.; Yin, F.; Li, G.; Chen, B.; Wang, Z.; International Journal of Hydrogen Energy 39(28), 16179-16186, 2014.
- [14] Mao, J.; Yang, L.; Yu, P.; Wei, X.; Mao, L.; Electrochimica Acta 19, 29-31, 2012.
- [15] Song, G.; Wang, Z.; Wang, L.; Li, G.; Huang, M.; Yin, F.; Chinese Journal of Catalysis 35(2), 185-195, 2014.
- [16] Barkholtz, H.M.; Liu, D.J.; Materials Horizons 4(1), 20-37, 2017.
- [17] Jaouen, F.; Dodelet, J.P.; Electrochimica Acta 52(19), 5975-5984, 2007.
- [18] Xia, W.; Zhu, J.; Guo, W.; An, L.; Xia, D.; Zou, R.J.; Journal of Materials Chemistry A. 2(30), 11606-11613, 2014.
- [19] Ding, S.; Zheng, S.; Xie, M.; Peng, L.; Guo, X.; Ding, W.; Microporous and Mesoporous Materials 142(2-3), 609-613, 2011.
- [20] Lin, Z.; Waller, G.H.; Liu, Y.; Liu, M.; Wong, C.P.; Nano Energy. 2013, 2 (2), 241-248.
- [21] Niu, L.; Li, Z.; Hong, W.; Sun, J.; Wang, Z.; Ma, L.; Wang, J.; Yang, S.; Electrochimica Acta. 108, 666-673, 2013.
- [22] Jiang, M.; Li, L.; Zhu, D.; Zhang, H.; Zhao, X., Journal of Materials Chemistry A 2(15), 5323-5329, 2014.
- [23] He, X.; Yin, F.; Li, G.A.; International Journal of Hydrogen Energy 40(31), 9713-9722, 2015.

## تعیین مقادیر بسیار ناچیز رانیتیدین در آب آشامیدنی، قرص، سرم خون و ادرار انسان با یک روش رنگ‌سنجی بر پایه تجمع نانوذره‌های طلا

مریم مرادی<sup>۱</sup>، محمودرضا سهرابی<sup>۲\*</sup> و سعید مرتضوی نیک<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی دکتری شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران
۲. استاد شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران
۳. استادیار شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

دریافت: دی ۹۸ بازنگری: تیر ۹۹ پذیرش: تیر ۹۹

### چکیده

این پژوهش روش ساده، حساس و سریع طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی برای تعیین مقادیر بسیار ناچیز داروی رانیتیدین (RAN) در برخی نمونه‌ها مانند آب آشامیدنی، قرص، سرم خون و ادرار انسان با به‌کارگیری نانوذره‌های طلا (AuNPs) را معرفی می‌کند. ویژگی تشدید پلاسمون سطحی (SPR) نانوذره‌های طلا و برهم‌کنش بین رانیتیدین و نانوذره‌های طلا پایه این روش است. افزودن رانیتیدین به نانوذره‌های طلا منجر به تجمع نانوذره‌ها شد. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تجمع نانوذره‌های طلا در حضور رانیتیدین را اثبات کرد. همچنین، توزیع اندازه نانوذره‌ها با پراکندگی نور پویا (DLS) بررسی شد. عامل‌های موثر بر جذب مانند pH، نوع و حجم بافر، غلظت AuNPs، زمان برهم‌کنش، قدرت یونی و یون‌های مداخله‌کننده بررسی شد و شرایط بهینه به دست آمد. گستره خطی در شرایط بهینه ۲/۵ تا ۳۰ میکروگرم برلیتر به دست آمد. همچنین، ضریب تعیین ( $R^2$ ) برابر با ۰/۹۹۵۵، حد تشخیص (LOD) و حد تعیین کمی (LOQ) به ترتیب برابر با ۱/۴۵ و ۱/۶۳ میکروگرم برلیتر بود. افزون‌براین، اثر گونه‌های مداخله‌کننده بررسی شد. در نهایت، نتیجه‌ها نشان داد که روش پیشنهادی از پتانسیل بالایی برای تعیین سریع، حساس و دقیق رانیتیدین برخوردار است.

**کلمات کلیدی:** رنگ‌سنجی، رانیتیدین، نانوذره‌های طلا، تشدید پلاسمون سطحی، طیف‌سنجی، مقادیر بسیار ناچیز

### مقدمه

مهم‌ترین نگرانی‌های انسان است. زیرا این آلاینده‌ها موجب تهدید محیط‌زیست و تاثیر بر زندگی موجودات زنده می‌شوند. افزایش شدید تولید و مصرف آلاینده‌های آب در چند دهه

آلودگی دارویی و گسترش آن در محیط‌زیست خطر بزرگی است که سلامت انسان و حیوانات را تحت شعاع قرار می‌دهد. از دیدگاه زیست‌محیطی، مساله آلودگی آب، از



طلا در رنگ‌سنجی است که برپایه تغییر رنگ از قرمز به آبی بوده، که به دلیل ویژگی رزونانس پلاسمون سطح (SPR) است برپایه این ویژگی، تجمع نانوذره‌ها باعث می‌شود رنگ قرمز محلول‌های نانوذره‌ها طلا به رنگ آبی تبدیل شود [۱۱]. افزودن نانوذره‌ها طلا به آنالیت باعث به وجود آمدن سیگنال قوی در ناحیه مرئی شده که به سبب پیوند نانوذره‌ها طلا با آنالیت است و دیگر به روش‌های آماده‌سازی اولیه نیاز ندارد و می‌توان مقادیر بسیار ناچیز آنالیت را تعیین کرد، همچنین، نسبت به سایر روش‌های مشابه حد تشخیص به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد [۱۲].

رانیتیدین<sup>۱</sup> N-[۲-[[۵]]-(دی متیل آمینو) متیل]-۲-فورانیل]-[متیل اتیل] اتیل]-N-متیل-۲-نیترو-۱-اتیلن دی آمین، (شکل ۱) یکی از داروهای است که با این روش قابل تعیین است [۱۳ و ۱۴]. کاربرد اصلی آن در درمان زخم معده و گاستریت است. رانیتیدین برای درمان کوتاه مدت زخم‌های فعال دوازدهه و معده، ترشح بیش از حد اسید معده، برگشت محتویات معده به مری مورد استفاده قرار می‌گیرد و با مهار گیرنده‌های هیستامین نوع دو (H<sub>2</sub>RA) ترشح اسید معده را کم می‌کند [۱۵]. رانیتیدین با اکسایش N، اکسایش S و دی‌متیل‌دارشدن، دگرگشت<sup>۸</sup> می‌شود، ولی به‌طور عمده به‌عنوان داروی بدون تغییر از بین می‌رود. پس از تجویز خوراکی یا تزریقی حدود ۳۰ تا ۷۰ درصد بدون تغییر باقی‌مانده و از راه ادرار طی ۲۴ ساعت دفع می‌شود [۱۶].

در مطالعه حاضر، یک روش طیف‌سنجی برپایه تجمع AuNPs به‌عنوان یک روش ساده، سریع، ارزان و حساس، برای تعیین رانیتیدین در آب آشامیدنی، قرص، سرم خون و ادرار انسان گزارش شده است. این روش می‌تواند در بسیاری از آزمایشگاه‌های داروسازی، تشخیص طبی، پاتولوژی و تصفیه خانه‌ها به صورت روشی متداول و دائمی برای تعیین

گذشته موجب پیدایش مشکل‌های زیادی برای جانداران و محیط‌زیست شده است [۱].

آلاینده‌های دارویی از جمله پادزیست‌ها، داروهای ضد افسردگی و غیره از راه ادرار و مدفوع، نفوذ فاضلاب‌های بیمارستانی و زباله‌های دارویی به سفره‌های آب زیرزمینی وارد می‌شوند و به دلیل محلول بودن در آب، با فرایندهای ابتدایی که در تصفیه خانه‌های آب به‌کار گرفته می‌شوند، تصفیه نمی‌شوند [۲]. بنابراین، اندازه‌گیری و شناسایی ترکیب‌های دارویی در محیط‌های آبی برای محافظت از سلامت و ایمنی انسان، لازم است. از روش‌های متفاوتی برای تعیین داروهای متفاوت در نمونه‌های آبی و زیستی از جمله زیست‌واکنشگاه غشایی (MBR<sup>۱</sup>) [۳]، سوانگاری مایع-یونش تراکمی جفت‌شده با طیف‌سنجی جرمی<sup>۲</sup> [۴]، طیف‌سنجی جرمی سوانگاری گازی<sup>۳</sup> (GC/MS) [۵]، سوانگاری مایع با عملکرد بالا با طیف‌سنجی جرمی زمان-پرواز (HPLC/Q-TOF) [۶]، میکرو استخراج مایع-مایع پخشی (DLLME<sup>۵</sup>) و سوانگاری مایع با عملکرد بالا (HPLC<sup>۶</sup>) [۷] استفاده شده است. با این حال، بسیاری از این روش‌ها وقت‌گیر هستند و نیاز به حلال‌های آلی گران‌قیمت، ابزارهای پیشرفته و مربیان ماهر دارد [۸]. برای رفع این کاستی‌ها، روش‌های رنگ‌سنجی مورد توجه بسیاری قرار گرفته است [۹]. بر خلاف روش‌های دیگر، عملکرد ساده و مشاهده عینی از ویژگی‌های عالی این روش‌ها است [۱۰]. نانوذره‌های طلا (AuNPs) به دلیل ویژگی فیزیکی و شیمیایی ویژه‌ای که دارند، در کاربردهای زیستی و غیر زیستی جایگاه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده‌اند. از جمله کاربردهای نانوذره‌های

1. Membrane bioreactor

2. Liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry

3. Gas chromatography mass spectrometry 4. High–performance liquid chromatography quadrupole time–of–flight mass spectrometry

5. Dispersive liquid–liquid microextraction

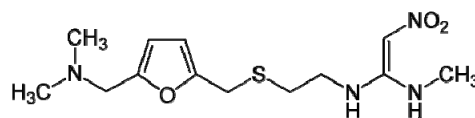
6. High–performance liquid chromatography

7. Ranitidine

8. Metabolism

داروی رانیتیدین با دستگاه طیف‌سنج فرابنفش - مرئی به کار گرفته شود.

برخی از عامل‌های مؤثر مانند pH، زمان برهم‌کنش، حجم و نوع بافر و قدرت یونی بهینه شدند.



شکل ۱ ساختار شیمیایی رانیتیدین

## بخش تجربی

### مواد شیمیایی

تری سدیم سیترات ( $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ )، اگزالیک اسید ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ )، سدیم دی‌هیدروژن فسفات ( $NaH_2PO_4$ )، سدیم استات ( $Na_3C_6H_5O_7$ )، سرب (II) نیترات ( $Pb(NO_3)_2$ )، قلع (II) نیترات ( $SnNO_3$ )، نقره نیترات ( $AgNO_3$ )، منیزیم نیترات ( $Mg(NO_3)_2$ )، آهن (II) سولفات ( $FeSO_4$ )، مس (II) سولفات ( $CuSO_4$ )، آلومینیم کلرید ( $AlCl_3$ )، باریم کلرید ( $BaCl_2$ )، سدیم کلرید ( $NaCl$ )، کلسیم کلرید ( $CaCl_2$ )، روی کلرید ( $ZnCl_2$ )، نیتریک اسید ( $HNO_3$ )، هیدروکلریک اسید ( $HCl$ )، سود ( $NaOH$ ) و اتانول از شرکت مرک و تتراکلروآئوریک اسید ( $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ ) از شرکت لوباکمی خریداری شدند. دارو تهیه شد. در همه آزمایش‌ها، آب مقطر دو بار تقطیر به کار گرفته شد.

### دستگاه‌ها

توزین مواد با ترازوی Sartorius مدل ۱S-124 Practum ساخت کشور آلمان با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم، و ثبت مقدار جذب نمونه با طیف‌سنج UV-Vis مدل ۱۰۰ Varian Cary ساخت شرکت Agilent بررسی شد. مشخصات ریخت نانوذره‌های طلا، با دستگاه میکروسکوپ

الکترونی عبوری (TEM) مدل CM۱۲۰ ساخت کشور هلند و همچنین، تعیین توزیع اندازه نانوذره‌ها، با دستگاه پراکندگی نور پویا (DLS) MALVERN مدل ZEN۳۶۰۰ ساخت کشور انگلستان انجام شد. pH متر pH Lab Metrohm ۸۲۷ برای تعیین pH، میکروپی‌بت‌های ۱۰-۱۰۰ و ۱۰۰۰-۱۰۰۰ میکرولیتری، Transferpette ساخت آلمان برای جابه‌جا کردن مایعات و همزن مغناطیسی IKA C-Digital ۱۰ MAG HS برای گرمادهی و هم‌زدن مایعات به کار گرفته شد. از دستگاه فراصوت EYELA مدل Rikakikai ساخت کشور ژاپن برای هم‌گن‌سازی مایعات، از دستگاه گریزانه Z۲۰۶A HERMLE ساخت کشور آلمان برای جداسازی اجزای یک مخلوط مایع و از آون ۳۵ L Memeert برای خشک کردن شیشه‌آلات استفاده شد.

### روش‌های آزمایش

همه ظروف شیشه‌ای به کار گرفته در این پژوهش با محلول ۱:۳ از  $HNO_3:HCl$  و سپس با آب مقطر دوبار تقطیر شسته، در آون خشک و در دمای محیط خنک شد.

### آماده‌سازی نانوذرات طلا (AuNPs)

نانوذره‌ها طلا با روش ترکیب آماده‌سازی شد [۱۷]. نانوذره‌های طلا با کاهش تتراکلروآئوریک اسید ( $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ ) با سدیم سیترات تهیه شد. برای این کار، ۰/۰۲۰۵ گرم از پودر زرد رنگ تتراکلروآئوریک اسید در مقداری آب مقطر دوبار تقطیر حل و به یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری افزوده و تا خط نشانه به حجم رسانده شد (رنگ محلول زرد روشن است). سپس محلول در یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته و یک مگنت وارد محلول و بر دستگاه گرم‌کن مجهز به همزن مغناطیسی با سرعت ۴۰۰ rpm قرار داده شد. گرم‌کن دستگاه روشن و محلول گرمادهی شد تا به جوش آید. هنگام جوشیدن بر ارلن یک شیشه ساعت حاوی مقداری یخ گذاشته تا از تبخیر محلول

داروی رانیتیدین به محلول به دست آمده افزوده شد. محلول به دست آمده به مقدار مشخصی نانوذره طلا افزوده و جذب آن با شرایط بهینه ثبت شد.

#### آماده سازی نمونه ادرار انسان

نمونه ادرار انسان مصرف کننده قرص رانیتیدین به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه گریزان با سرعت ۴۰۰۰rpm (دور بر دقیقه) قرار داده شد و مایع شفاف سرریز، سپس به یک بالن ۱۰ میلی لیتری افزوده شد. پس از آن، غلظت های متفاوتی از داروی رانیتیدین به محلول به دست آمده افزوده شد. با افزودن مقدار مشخصی نانوذره طلا به محلول به دست آمده، جذب آن در شرایط بهینه تعیین شد.

#### آماده سازی نمونه آب آشامیدنی

در این مرحله، بدون آماده سازی نمونه، غلظت های متفاوتی از داروی رانیتیدین به آب آشامیدنی افزوده شد. سپس، این محلول به مقدار مشخصی نانوذره طلا افزوده و اندازه گیری تحت شرایط بهینه انجام شد.

## نتیجه ها و بحث

### ویژگی های طیفی

طیف UV-Vis و رنگ محلول ها در شکل ۲ نشان داده شده است. رنگ AuNPs قرمز بود و بیشینه جذب در ۵۲۰ نانومتر به دست آمد. در حضور رانیتیدین کاهش جذب این نانوذره ها در طول موج ۵۲۰ نانومتر و افزایش جذب در ۶۴۰ نانومتر رخ داد. برهم کنش بین نانوذره های طلا و RAN و تجمع نانوذره های طلا منجر به تغییر رنگ از قرمز به آبی شد.<sup>۱</sup>

جلوگیری شود. پس از جوشیدن در ۵ تا ۶ مرحله، هر بار حدود یک میلی لیتر از محلول تری سدیم سیترات ۱/۱٪ وزنی افزوده شد تا تغییر رنگ از زرد خیلی روشن بلافاصله به خاکستری و خیلی سریع به رنگ قرمز شرابی درآید. گرمادهی و هم زدن ۱۰ دقیقه ادامه یافت و سپس، دستگاه همزن مغناطیسی خاموش و محلول در دمای اتاق خنک شد. دوباره محلول را در بالن ۱۰۰ میلی لیتری ریخته و اگر کاهش حجم داشت، با آب مقطر تا خط نشانه به حجم رسانده و در ظروف تیره رنگ در دمای ۴°C و دور از نور نگهداری شد. غلظت نانوذره به دست آمده  $4 \times 10^{-4}$  مول بر لیتر بود. سپس، برای تعیین غلظت های متفاوت نانوذره ها، محلول به دست آمده، رقیق شد.

#### آماده سازی محلول مادر رانیتیدین

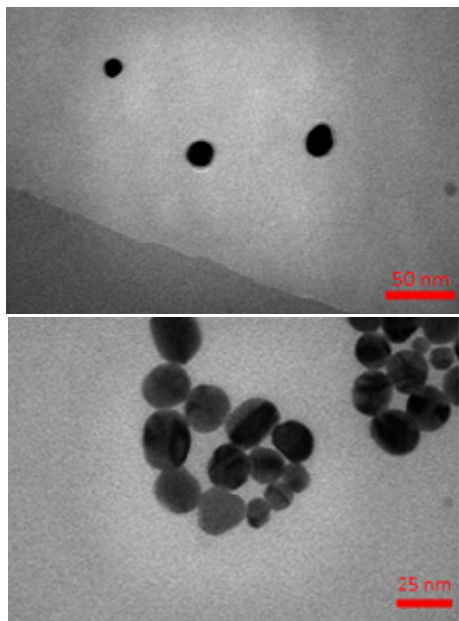
بدین منظور ۰/۱ گرم از این دارو در داخل یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری ریخته و با آب مقطر دوبار تقطیر تا خط نشانه به حجم رسانده و برای مراحل بعدی آزمایش، رقیق سازی انجام شد.

#### آماده سازی محلول قرص رانیتیدین

۱۰ عدد قرص رانیتیدین پودر و مقدار ۰/۱ گرم از آن در مقداری آب مقطر دوبار تقطیر ریخته شد. پس از آن ۱۰ دقیقه در دستگاه گریزان با سرعت ۴۰۰۰rpm (دور بر دقیقه) قرار داده شد و مایع شفاف بالایی سرریز و از کاغذ صافی عبور داده شد. سپس، محلول به یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری ریخته و تا خط نشانه به حجم رسانده شد. در انتها محلول به دست آمده به مقدار مشخصی نانوذره طلا افزوده و تحت شرایط بهینه جذب آن اندازه گیری شد.

#### آماده سازی نمونه سرم خون

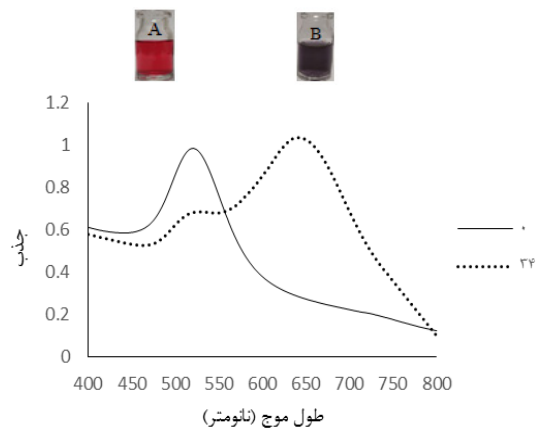
نمونه خون انسان مصرف کننده قرص رانیتیدین را به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه گریزان با سرعت ۴۰۰۰rpm (دور بر دقیقه) قرار داده، سپس مایع شفاف سرریز و به یک بالن ۱۰ میلی لیتری افزوده شد. پس از آن غلظت های متفاوتی از



(الف)

(ب)

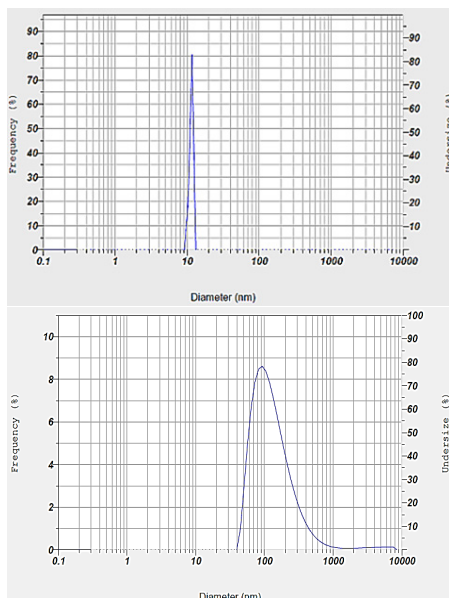
شکل ۳ تصاویر TEM نانوذره‌های طلا بدون حضور (الف) و با حضور RAN (ب)



شکل ۲ طیف UV-Vis نانوذره‌های طلا بدون حضور (A) و با حضور رانتیدین (B)

### ویژگی‌های AuNPs

تصویرهای TEM از AuNPs در حضور و بدون حضور RAN به ترتیب در شکل‌های ۳-الف و ۳-ب نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیش از افزودن RAN، AuNP ها به خوبی پراکنده و کوچک هستند. از طرف دیگر، پس از افزودن RAN، تجمع نانوذره‌ها رخ داده است. توزیع اندازه نانوذره‌ها در حضور و بدون حضور RAN با DLS<sup>۱</sup> در شکل‌های ۴-الف و ۴-ب مشخص شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود قله نمودار توزیع، پیش و پس از افزودن RAN به ترتیب در ۱۰ و بیشتر از ۱۰۰ نانومتر است.



(الف)

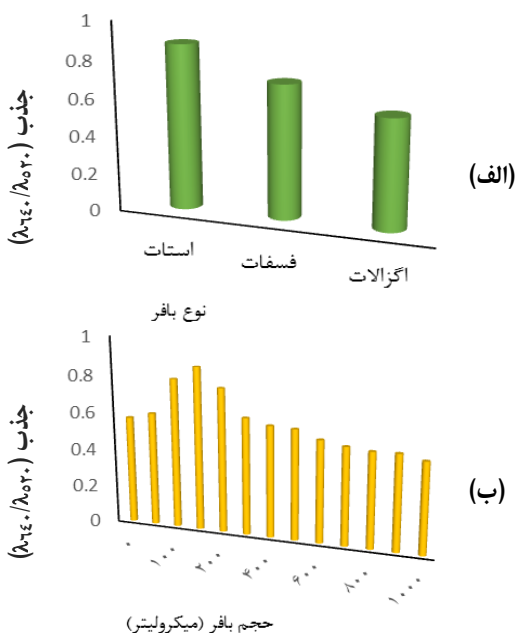
(ب)

شکل ۴ نمودار DLS نانوذره‌های طلا بدون حضور (الف) و با حضور RAN (ب)

## 1. Dynamic light scattering

اثر نوع و حجم بافر

تأثیر بافرهای متفاوت و نیروی یونی آن‌ها بر شدت نسبی جذب نانوذره طلا در تعیین RAN بررسی شد. هر جا که نسبت جذب ( $\lambda_{۶۴۰}/\lambda_{۵۲۰}$ ) به بالاترین مقدار خود برسد، نانوذرها بیشینه تجمع را خواهند داشت. نتیجه‌ها نشان داد که شدت نسبی جذب در بافر استات بیشتر از بافرهای دیگر است. (شکل ۶-الف) همچنین، مقدار بهینه بافر استات ۱۵۰ میکرولیتر بود (شکل ۶-ب). بنابراین، ۱۵۰ میکرولیتر از بافر استات ۱ مولار، به‌عنوان بافر بهینه به‌منظور تثبیت pH در تعیین RAN به‌کاررفت.

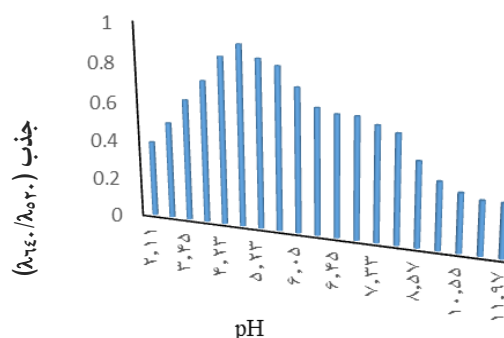


شکل ۶ اثر نوع بافر (الف) و حجم بافر (ب) بر تشدید پلاسمون سطحی

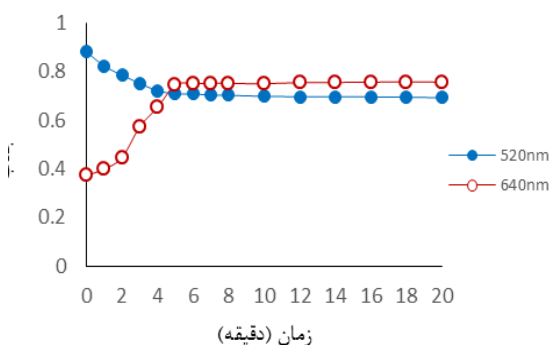
اثر غلظت AuNPs

غلظت‌های متفاوت AuNPs در گستره ۰/۱ تا ۱۰۰ نانومول بر لیتر برای بررسی حساسیت روش پیشنهادی موردبررسی قرار گرفت. هر جا که شدت نسبی جذب به بالاترین مقدار خود برسد، نانوذرها بیشترین تجمع را خواهند داشت. برپایه شکل ۷، با افزایش غلظت AuNPs تا

به‌دلیل حضور گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل و آمین در محلول‌های مورد استفاده، pH عامل مهمی بود که باید در نظر گرفته می‌شد و pH محلول نقش مهمی در تجمع AuNPs دارد. اثر pH در گستره ۲ تا ۱۲ برای محلول‌های آبی حاوی ۳۴ میکروگرم بر لیتر از RAN بررسی شد. به‌منظور تنظیم pH، حجم مناسب هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید به محلول‌ها افزوده شد و تغییرات pH با pH متر اندازه‌گیری شد. برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک عامل اصلی تجمع نانوذره‌های طلا در حضور این مواد هستند. با در نظر داشتن این مسئله، برای افزایش احتمال برهم‌کنش الکترواستاتیک، بهترین شرایط زمانی که در آن نسبت جذب ( $\lambda_{۶۴۰}/\lambda_{۵۲۰}$ ) به بالاترین مقدار خود برسد، قابل دستیابی است. فرض بر این است که نانوذرها بیشترین تجمع را خواهند داشت و خوشه‌ای شدن رخ می‌دهد [۱۸]. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، نانوذره‌های طلا تهیه‌شده در pH برابر با ۴/۷۵ پایدار است. گونه‌ها نیز بهترین ساختار برای برهم‌کنش با نانوذره‌های طلا را در این pH داشتند و تشدید پلاسمون سطحی در حضور RAN بهبود یافت. بنابراین، pH برابر با ۴/۷۵ برای مطالعه بیشتر انتخاب شد.



شکل ۷ اثر pH بر تشدید پلاسمون سطحی

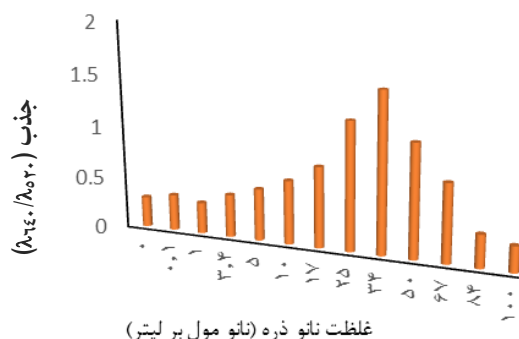


شکل ۸ اثر زمان بر تشدید پلاسمون سطحی

#### اثر قدرت یونی

قدرت یونی نقش مهمی در فرایند تجمع دارد که می‌توان به توانایی الکترولیت‌های قوی در محدود کردن لایه دوگانه الکتریکی ناشی از ماده پوشش‌دهنده، نسبت داد. نانوذره‌ها به‌طور معمول باردارند و نسبت به تغییرات دی‌الکتریک محلول، بسیار حساس هستند. NaCl از الکترولیت‌های قوی به حساب می‌آید. بنابراین، به‌طور موثری می‌تواند بار الکتریکی محلول را تحت تاثیر قرار دهد و منجر به کاهش فاصله بین‌ذره‌ای و در نهایت تجمع ذره‌ها شود [۱۹]. برای مطالعه اثر قدرت یونی، از غلظت‌های متفاوت NaCl در گستره صفر تا ۵ میکروگرم برلیتر استفاده شد. تغییرهای بار الکتریکی با کمیت ثابت دی‌الکتریک ( $\epsilon$ ) توصیف می‌شود. شکل ۹ نشان می‌دهد، با افزایش غلظت NaCl تا ۰/۵ میکروگرم برلیتر، مقدار اثرگذاری  $\epsilon$  بیشتر شده، شدت نسبی جذب افزایش و فاصله بین ذره‌ها کاهش یافته است. همچنین، نانوذره‌ها تجمع یافته‌اند. با افزایش غلظت NaCl بیش از ۰/۵ میکروگرم برلیتر، فاصله بین ذره‌ها کاهش یافته و دافعه الکترواستاتیک بین یون‌ها بیشتر از نیروی جاذبه شده است، به همین دلیل تجمع نانوذره‌ها کاهش می‌یابد. بنابراین، غلظت ۰/۵ میکروگرم برلیتر مقدار بهینه است.

۳۴ نانومول بر لیتر، نسبت جذب ۶۴۰/۵۲۰ افزایش می‌یابد و با افزایش بیشتر از ۳۴ نانومول بر لیتر، به‌علت اینکه نانوذره‌ها به‌طور معمول بار دارند در غلظت‌های بالاتر تراکم بارهای الکتریکی بین یون‌ها بیشتر شده و دافعه الکترواستاتیک بین یون‌ها بیشتر از نیروی جاذبه می‌شود. به همین دلیل تجمع نانوذره‌ها طلاً کاهش یافته و در نتیجه شدت جذب در طول موج ۶۴۰/۵۲۰ کاهش می‌یابد. بنابراین، مقدار بار الکتریکی از یک حدی به بعد تاثیر عکس دارد. [۱۹]. در نتیجه برای مطالعه‌های بیشتر، غلظت مطلوب AuNPs، ۳۴ نانومول بر لیتر انتخاب شد.



شکل ۷ اثر غلظت AuNPs بر تشدید پلاسمون سطحی

#### اثر زمان برهم‌کنش

زمان‌های متفاوت برهم‌کنش بین AuNPs و RAN (صفر تا ۲۰ دقیقه) بر طیف‌های جذب، مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، تغییر قابل توجهی در جذب پس از ۵ دقیقه مشاهده نشد. بنابراین، یکی از مزایای این روش، بیشینه جذب در زمان کوتاه (۵ دقیقه) است.

RAN ترسیم شد. معادله خطی خوبی با روش پیشنهادی در گستره ۲۵ تا  $300 \mu\text{g l}^{-1}$  نشان داده شد. بهترین نتیجه مربوط به غلظت ۳۴ ppb بود زیرا تجمع نانوذره‌ها، کامل شد و تغییر رنگ محلول از قرمز به آبی مشاهده شد (شکل ۱۱). همچنین، یک جابه‌جایی قرمز از ۵۲۰ تا ۶۴۰ نانومتر داشتیم. افزون‌براین، حد تشخیص (LOD) و حد تعیین کمی (LOQ) با استفاده از معادله‌های ۱ و ۲ محاسبه شد.

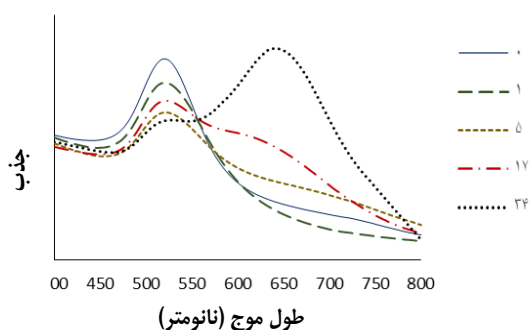
$$\text{LOD} = y_B + 3S_B \quad (1)$$

$$\text{LOQ} = y_B + 10S_B \quad (2)$$

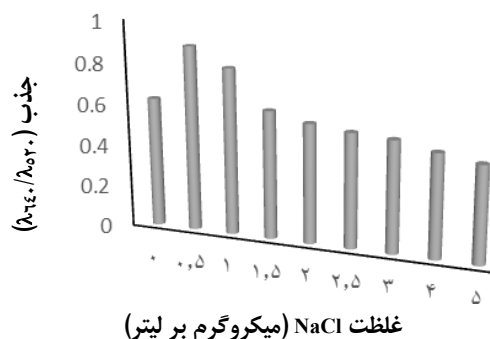
در آن‌ها،  $y_B$  و  $S_B$  به ترتیب عرض از مبدا خط و واریانس و انحراف استاندارد شاهد را نشان می‌دهند [۲۰]. LOD و LOQ به ترتیب ۱/۴۵ و ۱/۶۳ میکروگرم بر لیتر تخمین زده شد. نتیجه‌ها نشان دهنده حساسیت بالای این روش برای تعیین RAN است، همچنین، ضریب تعیین ( $R^2 = 0.9955$ ) بود که نشان‌دهنده برازش خوب منحنی است.



شکل ۱۰ تصاویر واکنش رنگ‌سنجی AuNPs-RAN با غلظت‌های متفاوت RAN (غلظت‌های A, B, C, D و E به ترتیب برابر با صفر، ۱، ۵، ۱۷ و  $34 \text{ mg l}^{-1}$  هستند).



شکل ۱۱ طیف‌های فرابنفش-مرئی AuNPs-RAN در غلظت‌های متفاوت



شکل ۹ اثر قدرت یونی بر تشدید پلاسمون سطحی

### بررسی اثر یون‌های مزاحم

انتخاب روش پیشنهادی با افزایش یون‌های متفاوت مانند  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  و  $\text{Mg}^{2+}$  به محلول‌های حاوی مقدار ثابت RAN و AuNPs بررسی شد. نتیجه‌ها در جدول ۱ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تداخل با  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  و  $\text{Pb}^{2+}$  بسیار ضعیف است. در بین یون‌های آزمایش شده، غلظت‌های به نسبت زیاد  $\text{Ag}^+$ ،  $\text{SO}_4^{2-}$  و  $\text{NO}_3^-$  مجاز است ولی  $\text{Zn}^{2+}$ ،  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Cl}^-$  فقط در غلظت‌های به نسبت کم مجاز هستند (۱۰ برابر غلظت RAN). غلظت مجاز این یون‌های مزاحم بیشتر از غلظت RAN است که نشان‌دهنده گزینش‌پذیری خوبی بین دارو و سایر گونه‌ها است.

جدول ۱ اثر یون‌های مزاحم بر تعیین RAN

غلظت قابل تحمل ([X] [RAN])	گونه‌های مداخله کننده
برابر ۱۰۰۰	$\text{Mg}^{2+}$ و $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Ba}^{2+}$
برابر ۱۰۰	$\text{NO}_3^-$ و $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Ag}^+$
برابر ۱۰	$\text{Al}^{3+}$ و $\text{Cl}^-$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$

### کاربردهای تجزیه‌ای

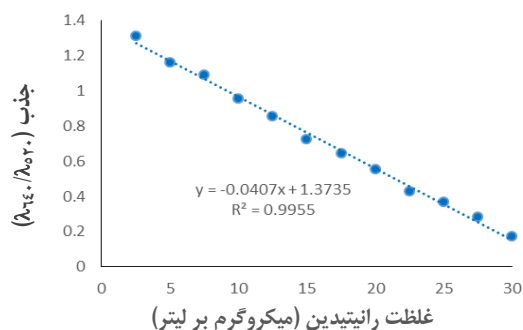
تصاویر رنگ‌سنجی، طیف‌های UV-Vis و نمودار واسنجی در شکل‌های ۱۰ تا ۱۲ نشان داده شده‌اند. برای به‌دست آوردن نمودار واسنجی، نسبت جذب در برابر غلظت

جدول ۲ تعیین RAN در نمونه‌های واقعی (n=۳)

نمونه	RAN افزوده شده ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	RAN به‌دست آمده ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	بازیابی (%)	RSD (%)
قرص	۰	۱,۳۸	---	۹
	۱۲,۵	۱۳,۶۶	۹۸,۱۷	۸
	۲۵	۲۴,۷۸	۹۳,۵۷	۶
آب آشامیدنی	۰	---	---	۳
	۱۲,۵	۱۲,۴۷	۹۹,۶۹	۹
	۲۵	۲۵,۴۸	۱۰۱,۸۸	۲
سرم خون	۰	۰,۶۹	---	۸
	۱۲,۵	۱۳,۴۲	۱۰۱,۸۷	۱۰
	۲۵	۲۴,۷۸	۹۶,۳۷	۹
ادرار انسان	۰	۰,۴۳	---	۹
	۱۲,۵	۱۳,۰۶	۱۰۱,۰۷	۴
	۲۵	۲۴,۷۱	۹۷,۱۵	۷

#### مقایسه روش حاضر با روش‌های دیگر

جدول ۳ مقایسه‌ای بین روش پیشنهادی و سایر روش‌ها را نشان می‌دهد. LOD و LOQ پژوهش حاضر از روش‌های گزارش شده بر پایه LC-SPE، LC-MS/MS و HPLC بهتر است. افزون‌براین، ابزارهای تجزیه سایر روش‌های گزارش شده پیچیده‌تر هستند.



شکل ۱۲ نمودار واسنجی ۲,۵ تا  $30 \mu\text{g l}^{-1}$  رانیتیدین

#### بررسی نمونه‌های واقعی

تأیید روش پیشنهادی از نظر کاربرد و اعتبارسنجی با تعیین مقادیر بسیار کمی از RAN در قرص، آب آشامیدنی، سرم خون و ادرار انسان مورد بررسی قرار گرفت. محلول‌های استاندارد RAN با غلظت‌های متفاوت به نمونه‌های واقعی افزوده شدند. سرانجام، RAN با روش پیشنهادی تعیین شد. نتیجه‌ها، از جمله درصد بازیابی و درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD) در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نتیجه‌های نمونه‌های واقعی رضایت‌بخش بود و نشان داد که تعیین مقادیر کم غلظت RAN با روش پیشنهادی با سرعت بالا امکان‌پذیر است.



جدول ۳ مقایسه روش پژوهش حاضر با روش‌های دیگر گزارش شده در مقاله‌ها برای تعیین RAN

ردیف	روش‌های تجزیه و تحلیل	گستره خطی ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	LOD ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	نوع نمونه	منبع
۱	SDME-LC-MS*/MS	۰٫۰۲۸-۱۵	۰٫۰۰۹۴	۰٫۰۲۸	نمونه‌های آب	[۲۱]
۲	سوانگاری مایع (LC)	۵۰-۱۵۰۰	۵	۱۵	پلاسمای خون	[۲۲]
۳	LC-SPE**	۸-۸۰۰	۲	۸	پلاسمای خون	[۲۳]
۴	LC-MS/MS	۱۰-۵۰۰	۳	۱۰	خون	[۲۴]
۵	HPLC***	۵۰-۲۰۰۰	۱۰	۵۰	پلاسمای خون	[۲۵]
۶	طیف‌سنجی فرابنفش - مرئی	۲٫۵-۳۰	۱٫۴۵	۱٫۶۳	آب آشامیدنی، قرص، سرم خون و ادرار انسان	پژوهش حاضر

\* Single drop microextraction coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry

\*\* Liquid chromatographic-solid phase extraction

\*\*\* High Performance Liquid Chromatography

## نتیجه‌گیری

گرفت که روش پیشنهادی از حساسیت و گزینش‌پذیری خوبی برای اندازه‌گیری RAN برخوردار است. افزون‌براین، اندازه‌گیری با این روش، ساده و کم هزینه است و برخلاف روش HPLC، هیچ فرایند آماده‌سازی اولیه در این روش انجام نشده است و تعیین RAN در ۵ دقیقه در محلول‌های آبی امکان‌پذیر است. نتیجه‌های اندازه‌گیری RAN در نمونه‌های متفاوت مانند آب آشامیدنی، قرص، سرم خون و ادرار انسان نشان‌دهنده صحت روش پیشنهادی است.

در این مطالعه، یک روش حساس و انتخابی به نام «رنگ‌سنجی» برای تعیین RAN در آب آشامیدنی، فرمولاسیون دارویی و نمونه‌های زیستی با استفاده از AuNPs معرفی شد. پیک جذب SPR نانوذره‌های طلا پایه این روش است. تعیین RAN می‌تواند با چشم غیر مسلح و روش طیف‌سنجی UV-Vis انجام شود. همچنین، با توجه به حد تشخیص پایین و مزاحمت پایین یون‌ها می‌توان نتیجه

## مراجع

- [1] Verlicchi, P.; Galletti, A.; Petrovic, M.; Barcel, D.; J. Hydrology 389, 416-428, 2010.
- [2] Giraldo, A.L.; Penuela, G.A.; Torres, P.R.A.; Pino, N.J.; Palominos, R.A.; Mansilla, D.; Water Research 44, 5158-5167, 2010.
- [3] Radjenovic, J.; Petrovic, M.; Barcelo, D.; Anal Bioanal Chem 387, 1365-1377, 2007.
- [4] Miao, X.S.; Metcalfe, C.D.; Journal of Chromatography A 998, 133-141, 2003.
- [5] Qureshi, T.; Memon, N.; Memon, S.Q.; Shaikh, H.; American Journal of Modern Chromatography 1, 45-54, 2014.
- [6] Martin, J.; Buchberger, W.; Luis Santos, J.; Alonso, E.; Aparicio, I.; Journal of Chromatography B 895-896, 94-101, 2012.
- [7] Yeon Park, S.; Myung, S.W.; Bulletin of the Korean Chemical Society 36, 2901-2906, 2015.
- [8] Kazerooni, H.; Bahreyni, A.; Ramezani, M.; Abnous, K.; Mohammad Taghdisi, S.; Nanomed, J 6, 105-111, 2019.
- [9] Qi, M.; Tu, C.; Dai, Y.; Wang, W.; Wang, A.; Chen, J.; Analytical Methods 10, 3402-3407, 2018.
- [10] Awual, R.; Hasan, M.; Sensors and Actuators B 206, 692-700, 2015.

- [11] Masoudyfar, Z.; Elhami, Sh.; Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 211, 234–238, 2019.
- [12] Wang, R.; Fan, Sh.; Wang, R.; Wang, R.; Dou, H.; Wang, L.; NANO: Brief Reports and Reviews 8, 4, 1350037-1–9, 2013.
- [13] Hohnjec, M.; Kuftinec, J.; Malnar, M.; Blazevic, N.; Anal. Profiles Drug Subst 15, 533–561, 1986.
- [14] Vediappan, K.; Lee, Ch.W.; Current Applied Physics 11, 995–1000, 2011.
- [15] Grand, S.M.; Langtry, H.D.; Brogden, R.N.; Drugs 37, 801–870, 1989.
- [16] Lima, L.S.; Weinert, P.L.; Lemos, S.C.; Sequinel, R.; Pezza, H.R.; Pezza, L.; Spectrochimica Acta Part A 71, 1999–2004, 2009.
- [17] Turkevich, J.; Cooper Stevenson, P.; Hillier, J.; Discuss. Faraday Soc. 11, 55–75, 1951.
- [18] Bahram, M.; Madrakian, T.; Alizadeh, S.; Journal of Pharmaceutical Analysis 7, 411-416, 2017.
- [19] Madrakian, T.; Afkhami, A.; Borazjani, M.; Bahram, M.; Spectrochimica Acta. Part A 52, 1544-1550, 2005.
- [20] Miller, J.N.; Miller, J.C.; “Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry”, 6<sup>th</sup> Ed., Prentice Hall, USA, 2019.
- [21] Kiszkiel-Taudul, I.; Starczewska, B.; Microchemical Journal 145, 936–941, 2019.
- [22] Perez, C.F.; Olguin, H.J.; Perez, J.F.; Lopez, A.T.; Asseff, I.L.; Garcia, C.A.; Journal of Chromatography B 795, 141–144, 2003.
- [23] Hare, L.G.; Mitchel, D.S.; Millership, J.S.; Collier, P.S.; McElnay, J.C.; Shields, M.D.; Carson, D.J.; Fair, R.; Journal of Chromatography B 806, 263–269, 2004.
- [24] Yakkundi, Sh.; Millership, J.; Collier, P.; Shields, M.D.; McElnay, J.; Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 56, 1057– 1063, 2011.
- [25] Kokoletsi, M.X.; Kafkala, S.; Tsiaganis, M.; Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 38, 763–767, 2005.

## سامانه نانومرکب ساختار اسفنجی رسانا با قابلیت جذب و پوشش‌دهی امواج الکترومغناطیس بر پایه لاستیک EPDM و MWCNT: تأثیر ریخت اسفنج و مقدار رسانش الکتریکی

هستی بیژنی<sup>۱</sup> و علی اصغر کتاب<sup>۲\*</sup>

۱. دانشجوی دکترای مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران  
۲. استاد مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

دریافت: مرداد ۹۹ بازنگری: شهریور ۹۹ پذیرش: شهریور ۹۹

### چکیده

در پژوهش حاضر، نانوجندسازه‌های رسانای جاذب امواج الکترومغناطیس بر پایه لاستیک اتیلن-پروپیلن-دی‌ان-مونومر (EPDM) و نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT) با عامل پفزای شیمیایی و روش قالب‌گیری فشاری تهیه شدند. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که نانوجندسازه‌های اسفنجی آستانه نفوذ الکتریکی پایین‌تر و جذب امواج الکترومغناطیس بالاتری نسبت به ترکیب‌های جامد همانند خود داشتند. نانوجندسازه‌های اسفنجی، پوشش‌دهی امواج ۲۸ تا ۴۵ دسی‌بل را در گستره بسامد نوار ایکس (۸۲-۱۲۴ گیگاهرتز) از خود نشان می‌دهند. همچنین، بازده پوشش‌دهی الکترومغناطیس نمونه اسفنجی تحت خمش‌های مکرر، نسبت به نمونه غیرمتخلخل، به دلیل رفتار بازیابی بالا، کاهش ناچیزی از خود نشان داد. نتیجه‌ها حاکی از قابلیت بالای اسفنج‌های شبکه‌ای شده EPDM/MWCNT به عنوان جاذب امواج الکترومغناطیس با وزن کم و انعطاف‌پذیری و تغییر فرم بالا است.

**کلمات کلیدی:** اتیلن-پروپیلن-دی‌ان-مونومر، نانولوله‌های کربنی چنددیواره، اسفنج‌ها، پوشش امواج الکترومغناطیس، جاذب امواج الکترومغناطیس.

### مقدمه

اثرات منفی آن‌ها، لزوم استفاده از پوشش‌ها و جاذب‌های امواج الکترومغناطیس روزبه‌روز افزایش یابد. امواج الکترومغناطیس نه تنها اثرات منفی بر سلامتی انسان و سایر موجودات دارد بلکه موجب اختلال در عملکرد تجهیزات

رشد سریع تجهیزات الکترونیکی و به کارگیری آن‌ها در بخش‌های متفاوت مانند صنایع مخابرات و ارتباطات، نظامی، پزشکی و پرتو پزشکی، موجب شده است تا برای کاهش

یا از بین رفتن نقاط تماس نانوذره‌ها در زمینه‌های بسیاری سخت و در نتیجه آن کاهش رسانش الکتریکی شود. افزون‌براین، برخی از روش‌های پیشنهادی برای تولید اسفنج‌های رسانا در مقیاس انبوه محدودیت‌های بسیار مانند هزینه بالا، زمان‌بر بودن و فرایند دشوار و پیچیده دارند. از این‌رو، به‌کارگیری زمینه‌های لاستیکی به‌طور اندوخته می‌تواند موجب کاهش این محدودیت‌ها شود. برخی از پژوهشگران به بررسی ویژگی‌های پوشش‌دهی امواج الکترومغناطیس در اسفنج‌های لاستیکی مانند لاستیک طبیعی (NR) حاوی نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNT) [۲۰] و لاستیک سیلیکونی/MWCNT/اکسید آهن (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [۲۱] پرداخته‌اند. برای مثال، ژان و همکارانش اسفنج‌های نانوجندسازهای سلول بسته برپایه NR را با کربن دی‌اکسید فوق بحرانی تهیه کردند. آن‌ها مشاهده کردند که به‌کارگیری ساختار متخلخل، رسانش الکتریکی و پوشش‌دهی امواج الکترومغناطیس را بهبود می‌بخشد [۲۰].

هدف از این مطالعه، تهیه یک اسفنج الاستومری رسانا و جذب امواج الکترومغناطیس با روشی آسان و صنعتی است که برخلاف پژوهش‌های پیشین (که به‌طور عمده بر پایه مواد ترموپلاستیکی هستند)، توانایی مقاومت و حفظ ویژگی تحت خمش‌های مکرر را دارد. برای این منظور، از لاستیک ایتیلن-پروپیلن-دی‌ان-مونومر (EPDM)، به‌دلیل ویژگی‌هایی مانند آب‌گریزی زیاد و همچنین، مقاومت بالا در برابر اوزون و نور استفاده شد. این ویژگی‌ها موجب می‌شود EPDM به‌عنوان لاستیک متداول در صنایع متفاوت مانند صنعت خودرو به‌کار رود [۲۲]. در این پژوهش، نانوجندسازهای EPDM/MWCNT با هر دو ساختار متخلخل و غیرمتخلخل و با یک روش فرایند صنعتی شامل غلتک و قالب‌گیری فشاری تهیه شدند. نتیجه‌ها حاکی از تأثیر بسزای ساختار اسفنجی بر جذب امواج الکترومغناطیس نانوجندسازهای تولید شده است و با توجه به نرمش‌پذیری و

الکترونیکی از راه تداخل الکترومغناطیسی (EMI<sup>۱</sup>) می‌شوند. در سال‌های اخیر، پژوهشگران تلاش‌های بسیاری در راستای ساخت پوشش‌ها و جاذب‌های الکترومغناطیسی متفاوت برای کاهش اثرات منفی امواج الکترومغناطیس انجام داده‌اند [۱] و [۲]. نانوجندسازهای رسانای الکتریکی به دلیل رسانایی الکتریکی قابل تنظیم، وزن و هزینه کم، مقاومت در برابر خوردگی و فرایندپذیری آسان، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۳ تا ۱۲]. همان‌طور که اشاره شد، این مواد از آمیختن یک پرکننده رسانا با یک زمینه بسیاری به‌دست می‌آیند. بیشتر بسپارها از نظر الکتریکی عایق بوده و از ضریب دی‌الکتریک کم‌برخوردارند. از این‌رو، برای ایجاد رسانش در این مواد لازم است یک نانوپرکننده رسانا به زمینه بسیاری افزوده و شبکه‌های فیزیکی دوبعدی یا سه‌بعدی به‌هم متصل در بستر بسپار تشکیل شود. در میان مطالعه‌های اولیه، یانگ و همکارانش [۵ و ۶] اسفنج‌هایی برپایه پلی‌استایرن تهیه کردند، به‌گونه‌ای که نمونه حاوی ۱۵ درصد وزنی نانوالیاف کربنی و ۷ درصد وزنی نانولوله کربنی بازده پوشش‌دهی<sup>۲</sup> (SE) در حدود ۲۰ دسی‌بل (dB) از خود نشان می‌داد. در این میان پژوهش‌های بسیاری برای دستیابی به SE مناسب در غلظت‌های کم از ذره‌های رسانا صورت گرفته است. همچنین، بیشتر این پژوهش‌ها بر سامانه‌های گرم‌انرم و یا اسفنج‌هایی که با نانوذره‌ها رسانا پوشش داده شده‌اند، است و کمتر به سامانه‌های لاستیکی پرداخته شده است [۷ و ۱۳ تا ۱۵]. همچنین، مطالعه‌های پیشین نشان داده‌اند که ساختار سلولی موجب توزیع دوباره نانوذره‌ها و کاهش فاصله متوسط بین نانوذره‌ها در امتداد دیواره سلولی و در نتیجه افزایش رسانایی الکتریکی و بهبود ویژگی پوشش‌دهی امواج الکترومغناطیس می‌شود [۱۶ تا ۱۹]. با این حال، به‌کار بستن بار مکرر ممکن است موجب ریختن نانوذره‌ها از دیواره اسفنج و

1. Electromagnetic interference  
2. Shielding effectiveness

EPDM، مخلوط شد. سپس، MWCNT، مواد مربوط به سامانه پخت و عامل پفزا (OBSh) افزوده شد و آمیختن ادامه یافت. سپس به آمیزه‌های آماده شده ۲۴ ساعت زمان استراحت داده شد. شایان ذکر است که در این مطالعه، هر دو واکنش پخت و اسفنج‌شدن به‌طور هم‌زمان در فرایند قالب‌گیری فشاری انجام شد. فرایند قالب‌گیری در یک پرس (Gumix، ساخت کشور اسپانیا) با دمای °C ۱۶۰ و فشار ۲۰۰ bar، در مدت بهینه پخت (t90) انجام می‌گیرد. نام‌گذاری و فرمولاسیون همه نمونه‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱ نام‌گذاری و فرمول نمونه‌های ساخته‌شده در این پژوهش

نمونه	مواد (phr)							
	S	DCP	STA	Zinc oxide	OBSh	MWCNT	EPDM-g-MA	EPDM
S0	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۰	۰	۵	۱۰۰
S2	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۰	۲	۵	۱۰۰
S4	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۰	۴	۵	۱۰۰
S6	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۰	۶	۵	۱۰۰
S8	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۰	۸	۵	۱۰۰
S10	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۰	۱۰	۵	۱۰۰
F0	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۵	۰	۵	۱۰۰
F2	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۵	۲	۵	۱۰۰
F4	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۵	۴	۵	۱۰۰
F6	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۵	۶	۵	۱۰۰
F8	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۵	۸	۵	۱۰۰
F10	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۵	۱۰	۵	۱۰۰

#### آزمون‌های شناسایی

با داشتن حجم و وزن نمونه‌های نانوچندسازه، چگالی نمونه‌ها محاسبه شد. درصد تخلخل نیز با  $(\rho_f/\rho_s - 1) \times 100$  (که  $\rho_s$  و  $\rho_f$  به ترتیب چگالی نانوچندسازه در حالت اسفنج و

قابلیت تغییر فرم بالا، این قابلیت در خمش‌های مکرر تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد.

#### بخش تجربی

مواد

لاستیک EPDM با نام تجاری Keltan 2750، محتوای ۴۸ درصد وزنی اتیلن؛ ۷/۸ درصد وزنی ۵-اتیلیدن-۲-نوربورن (ENB) با گران‌روی مونی ۲۸، از شرکت ARLANXEO (هلند) تأمین شد. نانولوله کربنی با نام تجاری Nanocyl17000 از شرکت نانوسیل بلژیک خریداری شد. قطر میانگین، طول میانگین و خلوص این نانولوله چنددیواره به ترتیب ۹/۵ نانومتر، ۱/۵ میکرون و ۹۰ درصد بود. اکسی‌بیس‌بنزن‌سولفونیل هیدرازید<sup>۱</sup> (OBSh) با نام تجاری Genitron® OB به‌عنوان عامل پف‌زای معدنی، از شرکت Lanxess (آلمان) خریداری شد. همچنین، برای بهبود پراکنش نانولوله‌های کربنی در بستر لاستیکی از EPDM پیوند زده‌شده با مالئیک انیدرید (EPDM-g-MA) با نام تجاری 498 Royaltuf®، گران‌روی مونی ۳۰، درصد مالئیکه ۰/۸ تا ۱/۲ و چگالی ۰/۸۷ g/cm<sup>3</sup>، ساخت شرکت Crompton Co. Uniroyal Chemical Co. (ایالات‌متحده آمریکا) استفاده شد. همچنین، مواد تشکیل‌دهنده سامانه پخت شامل زینک اکسید (ZnO)، استتاریک اسید (STA)، گوگرد (S) و دی‌کیومیل پراکسید (DCP) از شرکت Sigma Aldrich با خلوص آزمایشگاهی خریداری شد.

تهیه نانوچندسازه‌های اسفنجی

همه آمیزه‌های EPDM/MWCNT با یک غلظت آزمایشگاهی در دمای °C ۹۰ و برپایه استاندارد ASTM D3182 ساخته شدند. ابتدا EPDM-g-MA با لاستیک

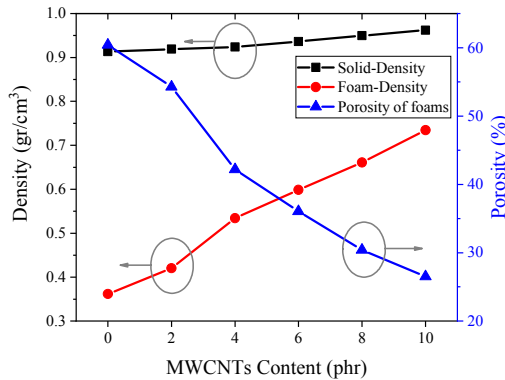
1. Oxybis(benzenesulfonyl hydrazide)

میلی متر بود). بازده پوشش دهی جذب (SE<sub>A</sub>)، بازتاب (SE<sub>R</sub>) و کل (SE<sub>T</sub>) با دستگاه تحلیل گر شبکه برداری (Agilent E8364B) برای نانوجندسازهای اسفنجی و غیرمتخلخل با ضخامت ۲۵ میلی متر در گستره فرکانس ۸/۲ تا ۱۲/۴ گیگاهرتز (نوار ایکس) اندازه گیری شد.

### نتیجه‌ها و بحث

ریخت‌شناسی، چگالی و درصد تخلخل

چگالی نمونه‌های آماده شده (غیرمتخلخل و اسفنجی) و درصد تخلخل اسفنج‌های نانوجندساز EPDM/MWCNT بر حسب مقدار MWCNT در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ چگالی نمونه‌های اسفنجی و غیرمتخلخل و درصد تخلخل اسفنج‌ها بر حسب مقدار MWCNT (phr) در اسفنج‌های نانوجندساز EPDM/MWCNT.

با افزایش مقدار MWCNT، چگالی نمونه‌های غیرمتخلخل و اسفنجی افزایش می‌یابد. مقدار افزایش چگالی در نمونه‌های غیرمتخلخل بسیار کم بوده و علت آن چگالی ذاتی بالاتر MWCNT است. این در حالی است که افزایش چگالی و کاهش درصد تخلخل اسفنج‌ها می‌تواند نتیجه افزایش گران‌روی و افزایش رسانش گرمایی آمیزه‌های تهیه شده باشد. در واقع با افزایش درصد نانوذره‌ها گران‌روی

غیرمتخلخل هستند) محاسبه شد. ساختار متخلخل اسفنج‌های نانوجندساز و ریخت نانوجندسازهای غیرمتخلخل با میکروسکوپ الکترونی پویشی (Philips ESEM XL30، هلند) و در ولتاژ ۲۵ کیلوولت بررسی شد. برای این منظور، نمونه‌ها ابتدا در نیتروژن مایع شکسته و برای جلوگیری از تجمع بار در سطح نمونه‌ها، سطوح شکسته شده با طلا/پالادیم پوشش داده شدند. از نرم‌افزار دیجی مایزر<sup>۱</sup> برای بررسی توزیع اندازه سلول‌ها و اندازه میانگین سلول‌ها استفاده شد. از معادله ۱ برای به دست آوردن چگالی سلول‌ها استفاده شد.

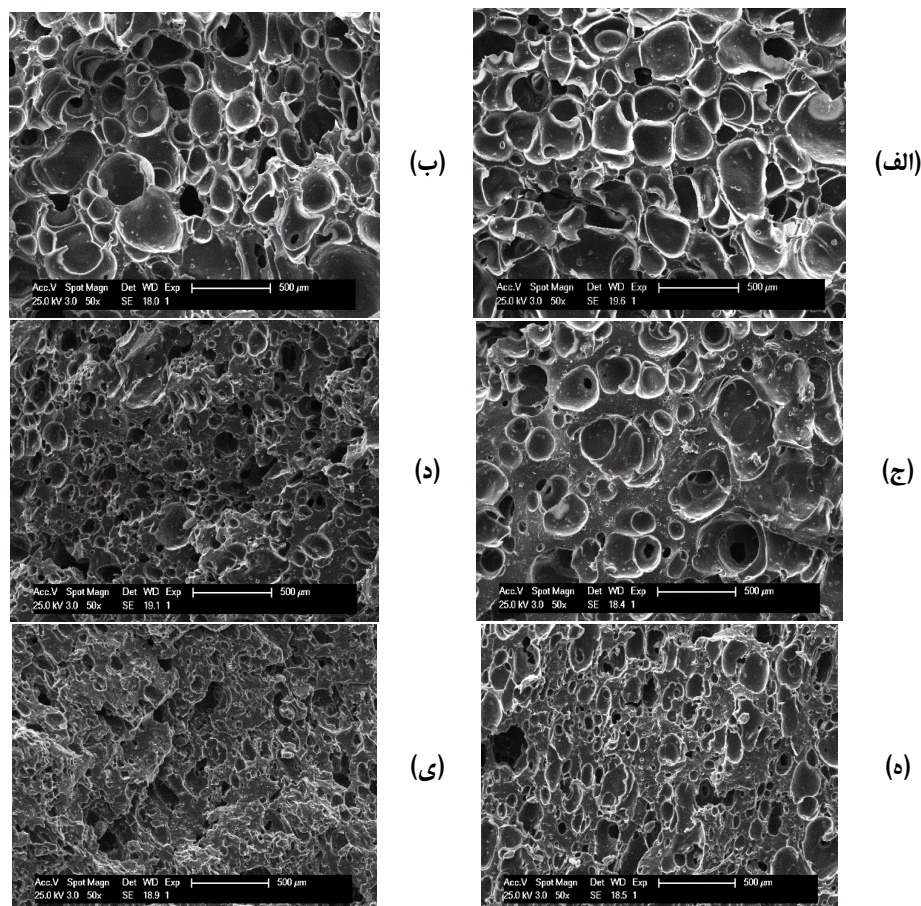
$$N = \left( nM^2 / A \right)^{1.5} \quad (1)$$

که در آن، n تعداد سلول‌ها، M بزرگنمایی و A سطح مورد بررسی است. ویژگی‌های کششی نمونه‌ها بر پایه استاندارد BS ISO 37 اندازه‌گیری شد. این آزمایش در دمای اتاق و با سرعتی معادل ۲۰۰ میلی متر در دقیقه با دستگاه Instron 3366 (ساخت کشور آمریکا) انجام شد. همچنین، آزمون مقاومت فشاری بر نمونه‌های دایره‌ای شکل، با قطر ۲۸/۶ ± ۰/۱ و ضخامت ۱۲/۵ ± ۰/۵ میلی متر بر پایه استاندارد ASTM D575 - 91 (با سرعت ۱۲ میلی متر در دقیقه تا ۵۰٪ از ارتفاع اولیه نمونه‌ها) صورت پذیرفت. در هر دو آزمون کششی و فشاری، حداقل پنج نمونه برای هر نمونه آزمایش و میانگین مقادیر گزارش شد. رسانش الکتریکی متناوب (AC) نمونه‌های اسفنجی و جامد با دستگاه طیف‌سنج دی‌الکتریک پهن باند با روشنی بالا (Novocontrol، ساخت کشور آلمان) در گستره ۰/۱ هرتز تا ۱۰ مگاهرتز در ولتاژ ۱ ولت و دمای اتاق اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها در سلول دی‌الکتریک بین دو الکتروود طلاکاری شده قرار داده شدند (قطر الکتروودهای فوقانی و تحتانی به ترتیب ۲۰ و ۳۰

1. Digimizer

سلول‌ها فرصت کافی برای رشد بیشتر را نداشته باشند [۱۳]، ۲۳ و ۲۴]. تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشی اسفنج‌های نانوجندسازه EPDM حاوی مقادیر متفاوت MWCNT در شکل ۲ آورده شده است.

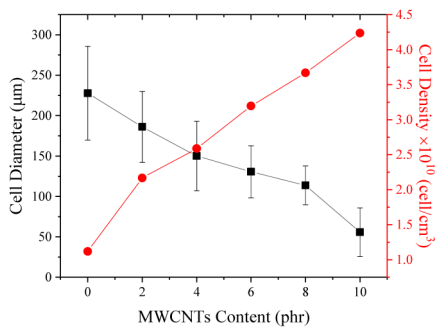
آمیزه افزایش یافته که موجب محدود شدن رشد سلول‌ها و کاهش درصد تخلخل و در نتیجه افزایش چگالی اسفنج‌ها می‌شود. همچنین، افزایش ضریب رسانش گرمایی آمیزه‌های تهیه‌شده می‌تواند موجب کاهش زمان برستگی و افزایش سرعت فرایند پخت شود که این خود موجب می‌شود که



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی اسفنج‌های نانوجندسازه EPDM حاوی مقادیر متفاوت MWCNT: صفر (الف)، ۲ (ب)، ۴ (ج)، ۶ (د)، ۸ (ه) و ۱۰ phr نانولوله کربنی (ی)

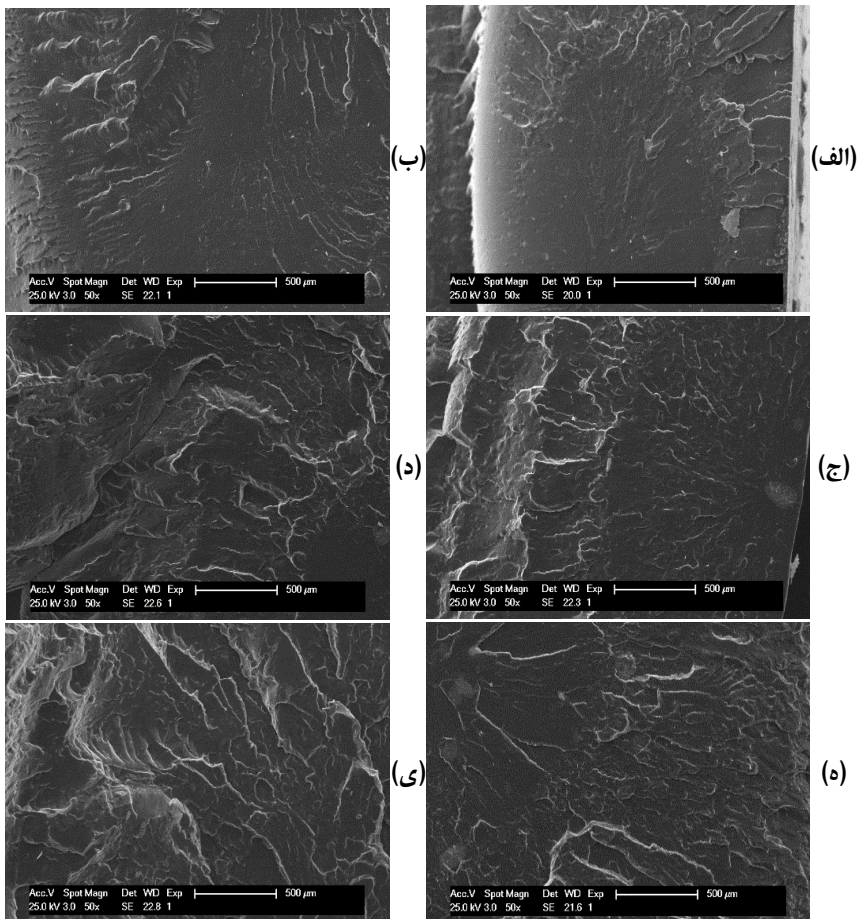
شده است [۲۵]. تصاویر به‌روشنی سازوکارهای متفاوت شکستگی را در نمونه‌ها نشان می‌دهد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی نانوجندسازه‌های غیرمتخلخل EPDM/MWCNT حاوی غلظت‌های متفاوت

که گفته شد، افزایش نانولوله‌های کربنی موجب افزایش گران‌روی و محدود شدن رشد حباب‌ها و کاهش قطر آن‌ها می‌شود. نتیجه همانندی برای نانوجندسازه هم‌بسیار اتیلن وینیل استات/MWCNT توسط یو و همکارانش گزارش



شکل ۳ میانگین قطر و چگالی

در شکل ۴ نشان داده شده است. این نمونه بدون MWCNT سطح شکستی متداول برای سامانه‌های پرنشده را از خود نشان می‌دهد. این در حالی است که با افزایش MWCNT سطح شکست خشن‌تر و موج‌دار می‌شود که نشانگر اثر تقویت‌کنندگی MWCNT است. این اثر می‌تواند به برهم‌کنش بین سطحی مناسب بین زمینه EPDM و MWCNT به دلیل استفاده از EPDM-g-MA نسبت داده شود [۲۵ تا ۲۷].



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نانوجندسازهای EPDM حاوی درصد‌های متفاوت MWCNT: صفر (الف)، ۲ (ب)، ۴ (ج)، ۶ (د)، ۸ (ه) و ۱۰ نانولوله کربنی (ی)



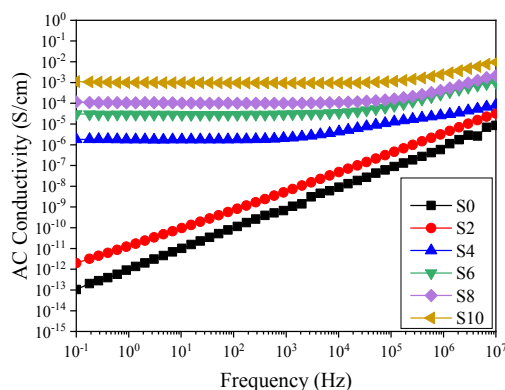
$\sigma_{AC}$  هر ماده را می‌توان بر حسب رسانش الکتریکی DC ( $\sigma_{DC}$ ) به صورت معادله ۲ تعریف کرد [۳۰].

$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad (2)$$

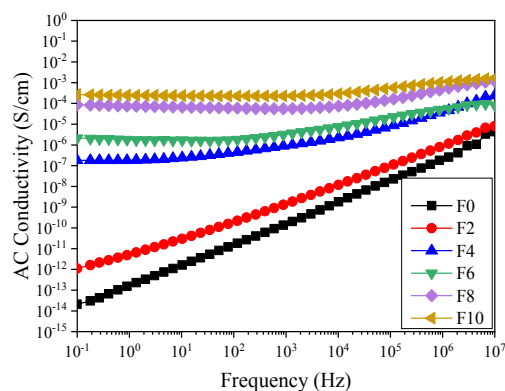
که در آن،  $\omega = 2\pi f$ ،  $\sigma_{DC}$  رسانش الکتریکی DC (که منشأ آن رسانایی یونی یا الکترونیکی است)، A یک ثابت و s عامل تجربی است که مقداری بین صفر الی یک دارد (برای بسیاریها s=1) است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که مقدار  $\sigma_{AC}$  در بسامدهای پایین به  $\sigma_{DC}$  همگرا می‌شود. به منظور بررسی تأثیر ساختار متخلخل بر رفتار رسانش الکتریکی، رسانش DC نانوجندسازه‌ها از داده‌های رسانش الکتریکی AC استخراج و به عنوان تابعی از کسر حجمی MWCNT در شکل ۶ نشان داده شده است. نمونه‌های عاری از MWCNT رفتاری عایق‌گونه (رسانشی در حدود  $10^{-14}$  S/cm) از خود نشان می‌دهد. این در حالی است که با افزایش غلظت MWCNT، در غلظتی ویژه (که آستانه رسانش نامیده می‌شود)، رسانش الکتریکی هر دو نمونه غیرمتخلخل و اسفنجی به صورت ناگهانی چندین مرتبه افزایش می‌یابد. شناخت آستانه رسانش الکتریکی برای بهینه‌سازی مقدار پرکننده رسانا و دستیابی به ویژگی الکتریکی مطلوب لازم است. برای به دست آوردن مقدار دقیق و کمی آستانه رسانش الکتریکی از قانون توانی  $\sigma_{DC} = \sigma_0 (V - V_p)^t$  (که  $\sigma_0$  عامل مرتبط با رسانایی ذاتی پرکننده، V کسری حجمی پرکننده،  $V_p$  کسر حجمی در آستانه رسانش و t یک عامل بحرانی است) استفاده می‌شود. با قراردادن داده‌های رسانش DC مربوط به بالای آستانه رسانش در معادله توانی، آستانه رسانش برای نمونه‌های غیرمتخلخل و اسفنجی به ترتیب ۰/۹ و ۰/۴ درصد حجمی محاسبه شد (پیوست شکل ۶). این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که اسفنج‌ها نسبت به نمونه‌های غیرمتخلخل رسانش الکتریکی بالاتر و آستانه رسانش پایین‌تری دارند. دلیل این رفتار را می‌توان کاهش فاصله بین

### رسانش الکتریکی

شکل ۵ رسانش الکتریکی متناوب ( $\sigma_{AC}$ ) را به عنوان تابعی از بسامد در دمای اتاق نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که با افزایش غلظت MWCNT رسانش الکتریکی در بسامد ۰/۱ هرتز از  $10^{-13}$  به  $10^{-3}$  افزایش می‌یابد. از طرفی در بسامدهای پایین، نمونه‌های حاوی غلظت‌های بیشتر از ۲ phr از MWCNT، رسانش الکتریکی AC مستقل از بسامد را نشان می‌دهند که شاهدهی بر وجود یک شبکه سبدهی رسانا در زمینه بسپاری است [۲۸ و ۲۹].



(الف)



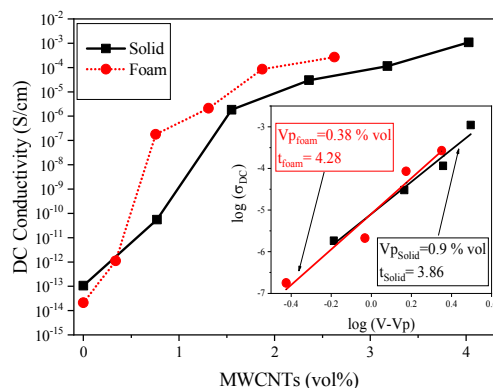
(ب)

شکل ۵ رسانش الکتریکی AC به عنوان تابعی از بسامد در دمای اتاق برای نانوجندسازه‌های غیرمتخلخل (الف) و اسفنجی (ب)

ضخامت ۲۵ میلی‌متر اندازه‌گیری شدند (شکل ۷). برای نمونه‌های بدون ذره‌های رسانا،  $SE_A$ ،  $SE_R$  و  $SE_T$  نزدیک به صفر هستند که به معنی عبور کامل امواج مغناطیسی از آن‌ها است. می‌توان مشاهده کرد که افزایش MWCNT به تدریج موجب افزایش  $SE_A$  و  $SE_R$  نانوجندسازهای غیرمتخلخل و اسفنجی می‌شود. افزایش  $SE_A$  با افزایش غلظت MWCNT را می‌توان به افزایش رسانش الکتریکی و اتلاف موج الکترومغناطیس از راه اتلاف رسانش نسبت داد. این در حالی است که افزایش رسانش الکتریکی موجب افزایش ناهمخوانی رهنبدی بین فضای آزاد و پوشش و بازتاب از سطح پوشش ( $SE_R$ ) می‌شود. همچنین، مشاهده می‌شود که مقدار افزایش  $SE_A$  با غلظت ذرات رسانا بیشتر از  $SE_R$  است که نشان‌دهنده چیرگی سازوکار جذب در این سامانه است. همچنین، افزایش  $SE_A$  و  $SE_R$  با غلظت نانوذره‌ها موجب افزایش  $SE_T$  می‌شود.

برای مقایسه بهتر،  $SE_A$  و  $SE_R$  نمونه‌های آماده‌شده در بسامد ۱۰ GHz از نمودارهای پیشین استخراج و در شکل ۸ آورده شده است. شایان ذکر است که در غلظت‌های بالای آستانه رسانش (۴ phr)، نمونه‌های اسفنجی نسبت به نمونه‌های جامد (حاوی مقادیر یکسان MWCNT)  $SE_A$  بالاتری از خود نشان می‌دهند. این رفتار را می‌توان به ساختار سلولی و ناهمگونی ناشی از آن ارتباط داد. این ناهمگونی‌ها موجب بازتاب‌های چندگانه و کاهش انرژی موج الکترومغناطیس می‌شود. در همین حال، در زیر آستانه رسانش، هیچ تفاوت معنی‌داری بین نمونه‌های غیرمتخلخل و اسفنجی مشاهده نمی‌شود [۳۲]. همچنین، همان‌طور که گفته شد فرایند تشکیل اسفنج موجب افزایش تماس نانوذره‌ها با یکدیگر و افزایش رسانش الکتریکی شده است که می‌تواند جذب امواج الکترومغناطیس از راه سازوکار اتلاف رسانش را افزایش دهد [۱۶ و ۳۵]. همچنین،  $SE_T$  نمونه‌ها روند مشابه با  $SE_A$  دارد. برای مثال، اسفنج حاوی ۶ phr از

MWCNTs و افزایش تماس این ذره‌ها دانست. از طرفی کشش دو محوره در هنگام رشد حباب‌ها موجب جهت‌گیری و آرایش یافتگی MWCNT می‌شود که این خود موجب کاهش آستانه رسانش الکتریکی و بهبود رسانش الکتریکی می‌شود [۱۹ و ۳۱ تا ۳۳].



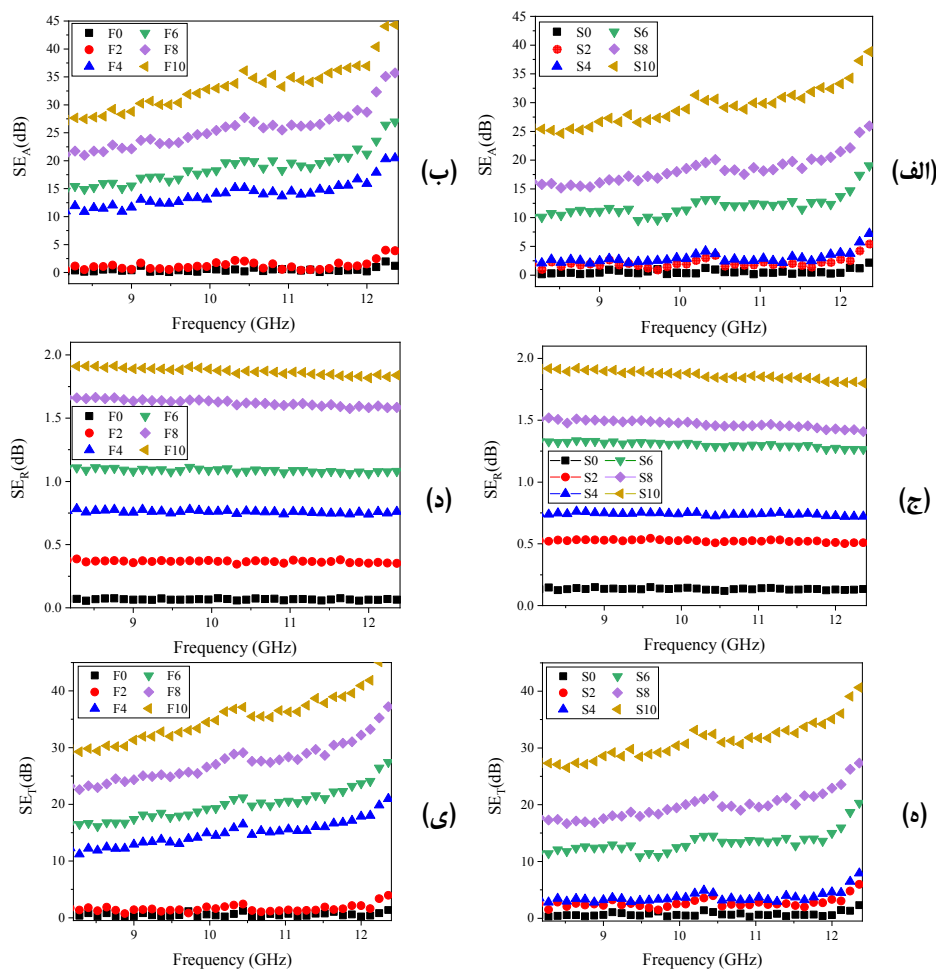
شکل ۶ رسانش الکتریکی DC و مدل توانی (پیوست تصویر) مربوط به نانوجندسازهای غیرمتخلخل و اسفنجی EPDM/MWCNT بر حسب درصد حجمی پرکننده MWCNT

### پوشش‌دهی امواج الکترومغناطیس

پوشش‌دهی امواج الکترومغناطیس SE EMI با سه سازوکار انجام می‌شود: (۱) بازتاب از سطح پوشش ( $SE_R$ )، به دلیل ناهمخوانی رهنبدی بین فضای آزاد و پوشش، (۲) جذب امواج الکترومغناطیس با عبور موج الکترومغناطیس از پوشش ( $SE_A$ ) و (۳) بازتاب چندگانه ( $SE_M$ ) که می‌تواند به دلیل ناهمگونی درون ماده (حباب‌ها و نانوذره‌ها) اتفاق بیفتد. از آنجایی که ضخامت نمونه‌ها در این پژوهش بیشتر عمق پوسته (عمقی از پوشش است که انرژی موج الکترومغناطیس به 1/e انرژی اولیه خود می‌رسد) است، از  $SE_M$  صرف‌نظر شده است [۱۲ و ۳۴]. بنابراین، بازده پوشش‌دهی کل ( $SE_T$ ) به‌صورت مجموع  $SE_A$  و  $SE_R$  تعریف می‌شود.  $SE_A$ ،  $SE_R$  و  $SE_T$  مربوط به نانوجندسازهای EPDM/MWCNT غیرمتخلخل و اسفنجی حاوی مقادیر متفاوت MWCNT با

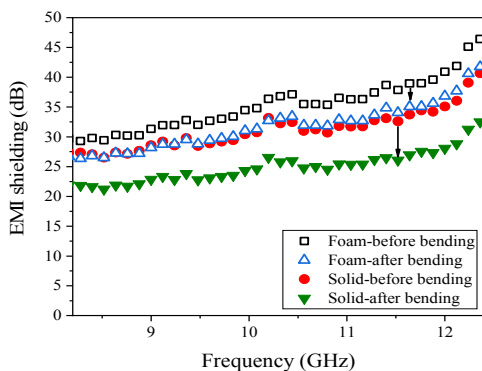
۳۵ دسی‌بل در ۱۰ GHz دارند. همان‌طو که پیش‌تر ذکر شد، دلیل عملکرد مناسب سامانه اسفنجی تهیه شده را می‌توان پراکنش مناسب نانوذرها و ناهمگونی ناشی از حضور حباب‌ها دانست که مقدار اتلاف انرژی موج و بازده پوشش‌دهی را افزایش می‌دهد.

MWCNT بازده پوشش‌دهی ۱۹٫۱ دسی‌بل از خود نشان می‌دهد که این عدد به مقدار مورد نظر برای کاربردهای تجاری (۲۰ دسی‌بل) بسیار نزدیک است. این در حالی است که نمونه غیرمتخلخل حاوی ۶ phr MWCNT بازده پوشش‌دهی ۱۱٫۹ دسی‌بل در ۱۰ GHz دارد. در همین حال، هر دو نمونه غیرمتخلخل و اسفنج پر شده با ۱۰ phr از MWCNT به ترتیب ضریب پوشش‌دهی عالی برابر با ۳۰ و

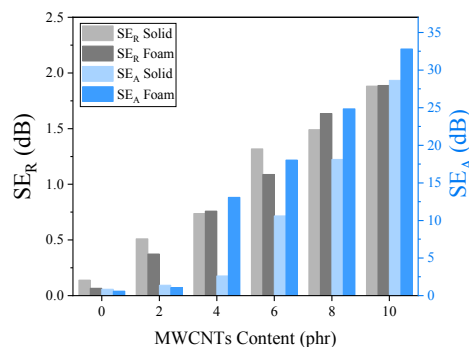


شکل ۷  $SE_A$  (الف و ب)،  $SE_R$  (ج و د) و  $SE_T$  (ه و ی)؛ نانوچندسازه‌های EPDM حاوی غلظت‌های متفاوت MWCNT مربوط به نمونه‌های غیرمتخلخل (سمت راست) و اسفنجی (سمت چپ)

۱۰ phr از MWCNT به ترتیب دارای پوشش‌دهی ویژه  $30$  و  $50 \text{ dB.cm}^3/\text{g}$  هستند. انعطاف‌پذیری ناکافی بسیاری از پوشش‌های محافظ EMI به‌عنوان یکی از اصلی‌ترین کاستی‌های موجود در کاربردهای آن‌ها در نظر گرفته می‌شود. یکی دیگر از نگرانی‌های جدی تولیدکنندگان و کاربران نهایی این پوشش‌ها، پایداری رفتاری تحت فشار مداوم است. نانوجنس‌سازهای EPDM/MWCNT غیرمتخلخل و اسفنجی حاوی  $10 \text{ phr}$  از MWCNT تحت خمش‌های متناوب مشخص قرار گرفتند. هر دو نمونه با اعمال نیروی کم خم شده و پس از حذف نیرو، نمونه‌ها در مدت‌زمان کوتاهی به موقعیت اولیه خود برمی‌گشتند. باین‌حال، نمونه اسفنجی سرعت بازگشت سریع‌تری را نسبت به نمونه جامد از خود نشان می‌داد که می‌توان علت آن را ویژگی آنتروپیک شبکه‌های لاستیکی دارای اتصال‌های عرضی و مولکول‌های هوای به دام افتاده دانست. بازده پوشش‌دهی امواج الکترومغناطیس پیش و پس از تغییر فرم متناوب (خمیدگی با شعاع  $2$  میلی‌متر برای  $1000$  مرتبه) اندازه‌گیری شد (شکل ۱۰).

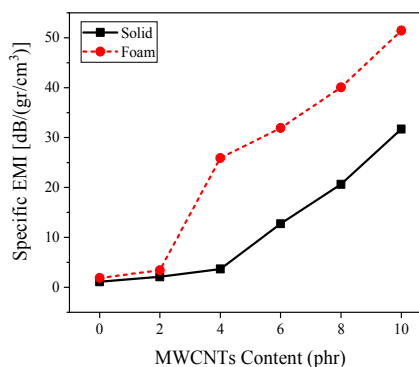


شکل ۱۰ EMI SE نانوجنس‌سازهای اسفنجی و غیرمتخلخل حاوی  $10 \text{ phr}$  از MWCNT (به‌عنوان تابعی از فرکانس) پیش و پس از خمیدگی‌های متناوب



شکل ۸ SE<sub>R</sub> و SE<sub>A</sub> نانوجنس‌سازهای متخلخل و غیرمتخلخل حاوی غلظت‌های متفاوت از MWCNT در فرکانس  $10 \text{ GHz}$ .

از آنجاکه مقدار مواد استفاده شده (بسیار و ذره‌ها رسانا) و چگالی نمونه‌های اسفنجی و غیرمتخلخل یکسان نیست، برای بررسی دقیق‌تر توانایی پوشش‌دهی امواج نمونه‌های آماده شده، پوشش‌دهی ویژه Specific EMI (نسبت پوشش‌دهی به چگالی) محاسبه و نمودار تغییر آن بر حسب غلظت ذره‌های رسانا بررسی شد (شکل ۹).

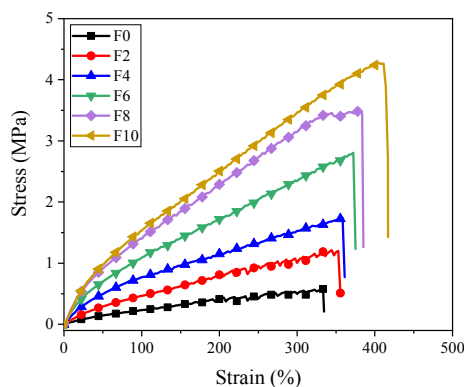


شکل ۹ پوشش‌دهی ویژه نانوجنس‌سازهای اسفنجی و غیرمتخلخل حاوی غلظت‌های متفاوت MWCNT در فرکانس  $10 \text{ GHz}$

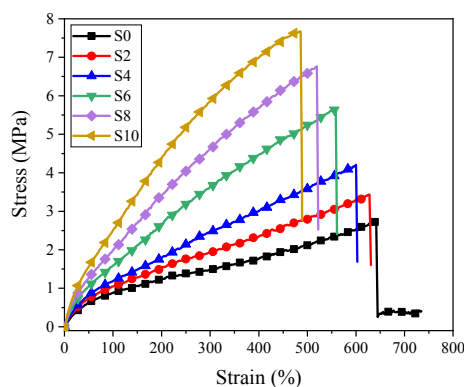
این نمودار به‌روشنی پوشش‌دهی بهتر سامانه اسفنجی نسبت به سامانه غیرمتخلخل به ازای حجم برابر را نشان می‌دهد. برای مثال، نمونه‌های اسفنجی و غیرمتخلخل حاوی

نمونه‌ها نیروی کمتری لازم دارد. این موجب می‌شود تا کاهش EMI در نمونه‌های اسفنجی نسبت به جامد کمتر باشد. شکل ۱۱ ویژگی مکانیکی نمونه‌ها را در هر دو حالت کششی و فشاری نشان می‌دهد. مقدار تنش در کرنش‌های ۱۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰٪ برای آزمون کششی و ۱۰، ۳۰ و ۵۰٪ برای آزمون فشاری در جدول ۲ آورده شده است.

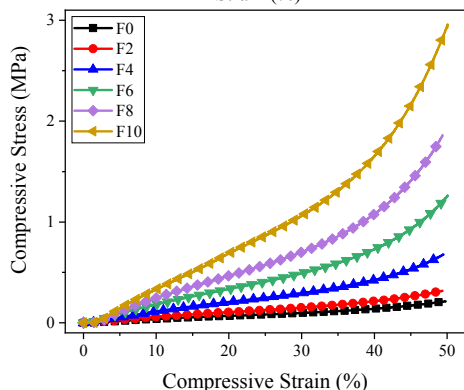
می‌توان مشاهده کرد که پوشش‌دهی امواج الکترومغناطیس نانوجنس‌سازه‌های غیرمتخلخل و اسفنجی پس از اعمال تغییر فرم تکراری، در گستره بسامد نوار ایکس، به ترتیب حدود ۲۲ و ۹ درصد کاهش می‌یابد. علت این کاهش را می‌توان تغییر در پیوندهای شبکه سه‌بعدی به هم‌پیوسته MWCNT در زمینه EPDM بیان کرد. به دلیل وجود مولکول‌های هوا در نمونه‌های اسفنجی، خم کردن این



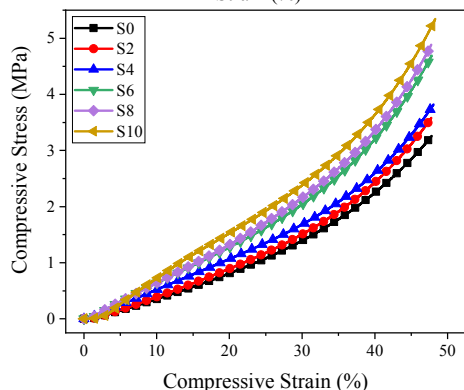
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۱۱ نمودار تنش-کرنش در حالت کششی (بالا) و فشاری (پایین) برای نمونه‌های غیرمتخلخل (سمت راست) و اسفنج (سمت چپ)

که افزایش غلظت MWCNT، به دلیل محدود شدن تحرک زنجیره بسیار ناشی از حضور ذره‌های پرکننده، موجب کاهش ازدیاد طول در نقطه شکست برای نمونه‌های غیرمتخلخل می‌شود [۳۷]. می‌توان مشاهده کرد که افزودن ۱۰ phr از MWCNT موجب افزایش ۱۵۱ و ۵۶۸٪ مقاومت کششی در

نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که افزایش غلظت MWCNT به تدریج موجب افزایش مقاومت کششی و فشاری می‌شود که دلیل آن را می‌توان افزایش اثر تقویت‌کنندگی MWCNTs با مدول و استحکام بالا و پیوند مناسب MWCNT و زمینه EPDM دانست [۳۶]. این در حالی است

MWCNT تهیه و روند مشابهی را در افزایش ازدیاد طول در نقطه شکست و تنش کششی مشاهده کردند [۳۸]. لازم به ذکر است که نمونه‌های تهیه‌شده در این مطالعه بهبود بیشتری را از نقطه نظر ویژگی‌های کششی از خود نشان می‌دهد که علت آن می‌تواند چسبندگی سطحی و پراکندگی بهتر MWCNT در بستر EPDM، به دلیل به کارگیری EPDM-g-MA باشد.

کرش ۵۰٪، به ترتیب برای نمونه‌های غیرمتخلخل و اسفنجی می‌شود. درحالی‌که مقاومت فشاری برای نمونه غیرمتخلخل ۶۰٪ و برای نمونه اسفنجی ۱۲۶٪ افزایش می‌یابد. همچنین، افزایش غلظت نانوذره‌ها موجب افزایش ازدیاد طول در نقطه شکست در نمونه‌های اسفنجی می‌شود که علت آن را می‌توان کاهش تخلخل با افزایش غلظت MWCNT دانست. دینارلو و همکارانش، اسفنج EPDM همانندی حاوی ۲ phr از

جدول ۲ ویژگی کششی و فشاری نانوپندسازه‌های EPDM/MWCNT اسفنجی و غیرمتخلخل

نمونه	تنش کششی در (MPa)				کرش شکست (%)	تنش فشاری (MPa)		
	۵۰٪	۱۰۰٪	۳۰۰٪	۵۰۰٪		۱۰٪	۳۰٪	۵۰٪
S0	۰.۶۲±۰.۰۴	۰.۸۷±۰.۱۰	۱.۵±۰.۱	۲.۱±۰.۲	۶۴۱±۵۳	۰.۳۵±۰.۰۱	۱.۴±۰.۰۲	۳.۶±۰.۱
S2	۰.۷۴±۰.۰۳	۱.۰۵±۰.۰۳	۱.۹±۰.۱	۲.۸±۰.۳	۶۳۰±۳۱	۰.۳۹±۰.۰۲	۱.۵±۰.۰۳	۴.۰±۰.۲
S4	۰.۸۳±۰.۰۵	۱.۱۹±۰.۰۷	۲.۵±۰.۱	۳.۶±۰.۱	۶۰۰±۳۹	۰.۵۲±۰.۰۴	۱.۷±۰.۰۶	۴.۲±۰.۱
S6	۱.۰۵±۰.۰۳	۱.۵۹±۰.۰۵	۳.۶±۰.۱	۵.۲±۰.۲	۵۶۰±۴۲	۰.۶۳±۰.۰۱	۲.۰±۰.۰۷	۵.۳±۰.۱
S8	۱.۲۷±۰.۰۶	۱.۹۸±۰.۰۷	۴.۶±۰.۱	۶.۶±۰.۲	۵۲۰±۳۹	۰.۶۴±۰.۰۴	۲.۲±۰.۱	۵.۵±۰.۳
S10	۱.۵۶±۰.۰۷	۲.۵۱±۰.۰۹	۵.۹±۰.۱	-	۴۸۳±۲۸	۰.۷۲±۰.۰۸	۲.۴±۰.۱	۵.۸±۰.۲
F0	۰.۱۵±۰.۰۲	۰.۲۳±۰.۰۳	۰.۵±۰.۱	-	۳۴۴±۴۰	۰.۰۴±۰.۰۱	۰.۱۰±۰.۰۱	۰.۲۲±۰.۰۲
F2	۰.۲۹±۰.۰۳	۰.۴۷±۰.۰۵	۱.۰±۰.۲	-	۳۵۱±۲۱	۰.۰۶±۰.۰۲	۰.۱۵±۰.۰۲	۰.۳۳±۰.۰۶
F4	۰.۵۰±۰.۰۵	۰.۷۷±۰.۰۷	۱.۵±۰.۱	-	۳۶۱±۷۵	۰.۱۱±۰.۰۴	۰.۳۰±۰.۰۱	۰.۷۰±۰.۱۹
F6	۰.۷۰±۰.۰۷	۱.۰۹±۰.۰۷	۲.۳±۰.۲	-	۳۷۷±۵۴	۰.۱۸±۰.۰۳	۰.۵±۰.۱	۱.۲۵±۰.۰۳
F8	۰.۹۱±۰.۰۷	۱.۴۰±۰.۰۹	۳.۲±۰.۱	-	۳۹۲±۶۵	۰.۲۵±۰.۰۶	۰.۷±۰.۱	۱.۹۴±۰.۳۳
F10	۰.۹۷±۰.۱۰	۱.۵۴±۰.۱۴	۳.۵±۰.۲	-	۴۰۵±۳۷	۰.۳۳±۰.۰۱	۱.۱±۰.۱	۲.۹۴±۰.۰۴

### نتیجه گیری

چندگانه و بهبود جذب و پوشش‌دهی امواج الکترومغناطیس می‌شود. نانوپندسازه‌های اسفنجی رسانایی الکتریکی بالایی برابر با  $2.7 \times 10^{-4}$  S/cm و بازده پوشش‌دهی ۴۵ دسی‌بل از خود نشان می‌دهد که پس از خمش‌های متناوب کاهش نمی‌یابد. همچنین، این اسفنج نسبت به همتای غیرمتخلخل خود ۶۶٪ پوشش‌دهی ویژه بیشتری از خود نشان می‌دهد. چنین ویژگی نتیجه تشکیل یک شبکه به هم پیوسته سه‌بعدی در زمینه EPDM است. نمونه‌های تولیدشده در پژوهش

به‌طور خلاصه، در پژوهش حاضر پوشش امواج الکترومغناطیس اسفنجی برپایه EPDM و MWCNT و با روشی صنعتی تولید شد. بررسی‌ها نشان داد که ساختار اسفنجی موجب کاهش آستانه رسانش الکتریکی و افزایش مقدار رسانش DC می‌شود. همچنین، حضور سلول‌های هوا موجب محبوس‌شدن موج الکترومغناطیس، افزایش بازتاب

برای بسیاری از کاربردها، مانند حمل و نقل، تلفن‌های همراه و دستگاه‌های الکترونیکی قابل حمل سبک وزن مناسب هستند. نتیجه‌های به دست آمده قابلیت بالای اسفنج‌های

برای بسیاری از کاربردها، مانند حمل و نقل، تلفن‌های همراه و دستگاه‌های الکترونیکی قابل حمل سبک وزن مناسب هستند. نتیجه‌های به دست آمده قابلیت بالای اسفنج‌های

### مراجع

- [1] Luo, J.; Wang, L.; Huang, X.; Li, B.; Guo, Z.; Song, X.; Lin, L.; Tang, L.C.; Xue, H.; Gao, J.; ACS applied materials & interfaces 11, 10883-10894, 2019.
- [2] Geetha, S.; Satheesh Kumar, K.; Rao, C.R.; Vijayan, M.; Trivedi, D.; Journal of Applied Polymer Science 112, 2073-2086, 2009.
- [3] Kuang, T.; Chang, L.; Chen, F.; Sheng, Y.; Fu, D.; and Peng, X.; Carbon 105, 305-313, 2016.
- [4] Thomassin, J.M.; Pagnoulle, C.; Bednarz, L.; Huynen, I.; Jerome, R.; Detrembleur, C.; Journal of Materials Chemistry 18, 792-796, 2008.
- [5] Yang, Y.; Gupta, M.C.; Dudley, K.L.; Lawrence, R.W.; Nano Letters 5, 2131-2134, 2005.
- [6] Yang, Y.; Gupta, M.C.; Dudley, K.L.; Lawrence, R.W.; Advanced Materials 17, 1999-2003, 2005.
- [7] Shen, B.; Li, Y.; Zhai, W.; Zheng, W.; ACS Applied Materials & Interfaces 8, 8050-8057, 2016.
- [8] Duan, H.; Zhu, H.; Yang, J.; Gao, J.; Yang, Y.; Xu, L.; Zhao, G.; Liu, Y.; Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 118, 41-48, 2019.
- [9] Jeddi, J.; Katbab, A.A.; Polymer Composites 39, 3452-3460, 2018.
- [10] Jeddi, J.; Katbab, A.A.; Mehranvari, M.; Polymer Composites, 40, 4056-4066, 2019.
- [11] Kim, J.M.; Lee, Y.; Jang, M.G.; Han, C.; Kim, W.N.; Journal of Applied Polymer Science 134, 44373, 2017.
- [12] Bizhani, H.; Nayyeri, V.; Katbab, A.; Jalali-Arani, A.; Nazockdast, H.; European Polymer Journal 100, 209-218, 2018.
- [13] Bernal, M.M.; Martin-Gallego, M.; Molenberg, I.; Huynen, I.; Manchado, M.A.L.; Verdejo, R.; RSC Advances 4, 7911-7918, 2014.
- [14] Jiang, Q.; Liao, X.; Li, J.; Chen, J.; Wang, G.; Yi, J.; Yang, Q.; Li, G.; Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 123, 310-319, 2019.
- [15] Li, Y.; Shen, B.; Yi, D.; Zhang, L.; Zhai, W.; Wei, X.; Zheng, W.; Composites Science and Technology 138, 209-216, 2017.
- [16] Zhang, H.; Zhang, G.; Tang, M.; Zhou, L.; Li, J.; Fan, X.; Shi, X.; Qin, J.; Chemical Engineering Journal 353, 381-393, 2018.
- [17] Li, J.; Zhang, G.; Ma, Z.; Fan, X.; Fan, X.; Qin, J.; Shi, X.; Composites Science and Technology 129, 70-78, 2016.
- [18] Ameli, A.; Jung, P.; Park, C.; Carbon 60, 379-391, 2013.
- [19] Ameli, A.; Nofar, M.; Wang, S.; and Park, C.B.; ACS Applied Materials & Interfaces 6, 11091-11100, 2014.
- [20] Zhan, Y.; Oliviero, M.; Wang, J.; Sorrentino, A.; Buonocore, G.G.; Sorrentino, L.; Lavorgna, M.; Xia, H.; Iannace, S.; Nanoscale 11, 1011-1020, 2019.
- [21] Yang, J.; Liao, X.; Li, J.; He, G.; Zhang, Y.; Tang, W.; Wang, G.; Li, G.; Composites Science and Technology 181, 107670, 2019.
- [22] Bizhani, H.; Katbab, A.A.; Verdejo, R.; "Elastomeric nanocomposite foams with improved properties for extreme conditions In High-Performance Elastomeric Materials Reinforced by Nano-Carbons"; Elsevier BV, Amsterdam, 2020.
- [23] Verdejo, R.; Stämpfli, R.; Alvarez-Lainez, M.; Mourad, S.; Rodriguez-Perez, M.A.; Brühwiler, P.A.; Shaffer, M.; Composites

- Science and Technology 69, 1564-1569, 2009.
- [24] Verdejo, R.; Barroso-Bujans, F.; Rodriguez-Perez, M.A.; Antonio de Saja, J.; Arroyo, M.; Lopez-Manchado, M.A.; Journal of Materials Chemistry 18, 3933-3939, 2008.
- [25] Yu, D. R.; Kim, G.H.; Polymer-Plastics Technology and Engineering 52, 699-703, 2013.
- [26] Yan, N.; Wu, J.; Zhan, Y.; Xia, H.; Plastics, rubber and composites 38, 290-296, 2009.
- [27] Cheng, Q.; Wang, J.; Jiang, K.; Li, Q.; Fan, S.; Journal of Materials Research 23, 2975-2983, 2008.
- [28] Sadeghi, S.; Arjmand, M.; Otero Navas, I.; Zehtab Yazdi, A.; Sundararaj, U.; Macromolecules 50, 3954-3967, 2017.
- [29] Li, T.; Zhao, G.; Wang, G.; Polymer Composites 40, E1786-E1800, 2019.
- [30] Jana, S.; Garain, S.; Sen, S.; Mandal, D.; Physical Chemistry Chemical Physics 17, 17429-17436, 2015.
- [31] Zhang, H.; Zhang, G.; Gao, Q.; Tang, M.; Ma, Z.; Qin, J.; Wang, M.; and Kim, J.K.; Chemical Engineering Journal 379, 122304, 2020.
- [32] Liu, H.; Liang, C.; Chen, J.; Huang, Y.; Cheng, F.; Wen, F.; Xu, B.; Wang, B.; Composites Science and Technology 169, 103-109, 2019.
- [33] Hamidinejad, M.; Zhao, B.; Zandieh, A.; Moghimian, N.; Filleter, T.; and Park, C.B.; ACS Applied Materials & Interfaces 10, 30752-30761, 2018.
- [34] Al-Saleh, M.H.; Saadeh, W.H.; Sundararaj, U.; Carbon 60, 146-156, 2013.
- [35] Yousefi, N.; Sun, X.; Lin, X.; Shen, X.; Jia, J.; Zhang, B.; Tang, B.; Chan, M.; Kim, J.K.; Advanced Materials 26, 5480-5487, 2014.
- [36] Peddini, S.; Bosnyak, C.; Henderson, N.; Ellison, C.; Paul, D.; Polymer 56, 443-451, 2015.
- [37] Inuwa, I.; Arjmandi, R.; Ibrahim, A.N.; Haafiz, M.M.; Wong, S.; Majeed, K.; Hassan, A.; Fibers and Polymers 17, 1657-1666, 2016.
- [38] Shojaei Dindarloo, A.; Karrabi, M.; Hamid, M.; Ghoreishy, R.; Plastics, Rubber and Composites 48, 218-225, 2019.



## مقایسه روش استخراج حلالی و غشای مایع با استخراج کننده سیانکس ۳۰۱ در استخراج و بازیابی یون‌های کبالت دو ظرفیتی

رضوان ترکمان\*

استادیار پژوهشکده چرخه سوخت هسته پژوهشگاه علوم و فنون هسته، سازمان انرژی اتمی ایران

دریافت: مرداد ۹۹ بازنگری: دی ۹۹ پذیرش: دی ۹۹

### چکیده

در این مطالعه، استخراج یون‌های کبالت دو ظرفیتی از محلول کلرید با استخراج کننده سیانکس ۳۰۱ و با دو روش استخراج با حلال و غشای مایع تثبیت شده بر پایه، بررسی شد. تأثیر عامل‌های متفاوتی مانند pH محلول خوراک، غلظت استخراج کننده سیانکس ۳۰۱، غلظت اسید بازیاب کننده برای تعیین شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. در فرایند غشایی، pH خوراک آبی برابر با ۷/۵ و غلظت سیانکس ۳۰۱ برابر با ۱ M بهترین شرایط را برای استخراج نشان داد، در حالی که بهترین بازده استخراج از راه روش با حلال با غلظت ۰/۱ M به دست آمد. بازده استخراج برابر با ۹۹/۱۱٪ در مدت ۱۵ دقیقه با روش استخراج حلال به دست آمد، در حالی که بیشینه استخراج کبالت برابر با ۴۴/۷۶٪ در ۱۸۰ دقیقه با به کارگیری غشای مایع به دست آمد. نتیجه‌ها نشان داد که بهبودی در فرایند استخراج کبالت با غشای مایع تثبیت شده در مقایسه با روش استخراج حلالی به دست نیامده است.

**کلمات کلیدی:** کبالت، غشای مایع تثبیت شده بر پایه، استخراج با حلال، سیانکس ۳۰۱

### مقدمه

سرامیک، صنایع نساجی، خشک کن‌ها در رنگ‌ها، لاک‌ها و مکمل‌های غذایی استفاده می‌شود [۳]. کبالت-۶۰ یک ایزوتوپ پرتوزا به دست آمده از کبالت فلزی است که در پزشکی و صنایع غذایی کاربرد دارد و پرتو دهی مواد غذایی با آن به منظور حفظ و نگهداری غذا برای مدت زمان طولانی انجام می‌شود [۴]. پساب‌های صنعتی حاوی فلزهای سمی در غلظت‌های پایین هستند که به محیط زیست تخلیه شده و موجب افزایش اثرات زیست محیطی می‌شوند. امروزه با توجه به تقاضای بسیار کبالت در جهان و کاهش منابع اولیه تولید حاوی سنگ‌های معدنی،

با گسترش علم و فناوری و با شناسایی عنصرهای متفاوت و ویژگی مربوط به آن، آلیاژهای کاربردی متفاوتی به دست آمد که نیاز انسان را روز به روز برآورده می‌کند. یکی از آلیاژهای کاربردی در دنیای مدرن امروزی، کبالت است که از لحاظ ویژگی فیزیکی شبیه به نیکل و آهن است و به ندرت به صورت غیر ترکیبی در طبیعت یافت می‌شود [۱]. این فلز به دلیل داشتن ویژگی منحصر به فرد، در بازارهای جهانی از جایگاه ویژه‌ای برخوردار شده است [۲]. این عنصر در آلیاژهای فلزی متفاوت، رنگدانه‌ها در شیشه،

اسوین<sup>۴</sup> و همکارانش بررسی شد. یون‌های کبالت به‌طور کامل از محلول سولفات با شرایط فرایندی بهینه شامل pH خوراک برابر با ۶ غلظت سیانکس ۲۷۲ برابر با ۰.۷۵ M به‌عنوان فاز حامل و غلظت M ۲۵ از فاز بازیاب‌کننده جدا شدند [۲۰]. مطالعه‌های آزمایشگاهی استخراج کبالت با غشای مایع تثبیت‌شده فیبر توخالی و حامل D2EHPA نشان داد که افزایش غلظت حامل در بالا بردن استخراج بسیار اثرگذار است [۲۱]. کیم وربکن و همکارانش<sup>۵</sup>، اثر ترکیبی استخراج‌کننده‌های LIX-860-I و D2EHPA را بر استخراج کبالت با غشای مایع تثبیت‌شده بررسی شدند و اثر هم‌افزایی دو استخراج‌کننده در استخراج مشاهده شد [۲۲]. فاز حامل نقش مهمی در فرایند استخراج با غشا دارد و استخراج‌کننده‌های متفاوتی مانند LIX 84I، TOPS-99 و Cyanex272 در جداسازی یون‌های کبالت مورد بررسی قرار گرفته‌اند که چکیده‌ای از پژوهش‌های انجام‌شده با انواع متفاوت غشاها در جدول (۱)، آورده شده است. لازم به ذکر است که در مطالعه‌های انجام‌شده، بررسی داده‌های مقایسه‌ای فرایند استخراج حلالی با فرایند غشایی انجام نشده است.

در این مطالعه، مقایسه فرایند استخراج حلالی و غشای مایع تثبیت‌شده در پایه با استخراج‌کننده سیانکس ۳۰۱<sup>۶</sup> به‌منظور استخراج یون‌های کبالت دوظرفیتی از محلول کلریدی بررسی شدند. انجام فرایند استخراج در دو مرحله جداگانه انجام شد. مطالعه‌ها استخراج حلالی در مقیاس آزمایشگاهی و مطالعه‌ها غشایی در یک سل با پایه غشای تفلونی حاوی استخراج‌کننده و رقیق‌کننده انجام شد. اثرعامل‌های متفاوت مانند زمان، pH خوراک، غلظت استخراج‌کننده، نوع و غلظت اسید در فاز بازیاب‌کننده با هدف بهینه‌کردن عامل‌ها و رسیدن به بیشینه درصد استخراج انجام و فرایند مطلوب در استخراج و جداسازی یون‌های کبالت از محلول‌های آبی مشخص شد. انجام فرایند استخراج یون‌های کبالت

روش‌های یافتن فرایندهای بازیابی و خالص‌سازی افزایش یافته است [۵ و ۶]. روش‌های متفاوتی برای بازیابی کبالت از محلول‌های آبی و پساب‌ها مانند رسوب‌دهی شیمیایی [۷، ۸]، تبادل یونی [۹، ۱۰]، جذب زیستی با جلبک‌ها [۱۱، ۱۲]، جذب با کربن فعال [۱۳ و ۱۴]، استخراج با حلال [۱۵ و ۱۶] و فرایند غشایی [۱۷] توسعه یافته‌اند. انتخاب بهترین روش برای بازیابی فلزها از محلول‌های آبی با توجه به عامل‌های مهم مانند شرایط اقتصادی، سازگاری با محیط‌زیست و سادگی فرایند انجام می‌شود. غشاهای مایع می‌توانند به‌عنوان انتخاب مناسب در استخراج یون‌های فلزی از محلول آبی شناخته شوند، زیرا که این روش با انتخاب‌پذیری بالا، سادگی در عملیات، کاهش در هزینه‌های عملیاتی و انرژی مصرفی همراه است. در این فرایند، مراحل استخراج و بازیابی به‌طور هم‌زمان می‌توانند انجام شوند که کاهش در مصرف حلال و تجهیزات مورد نیاز را به همراه دارد. افزون‌براین، روش غشایی به دلیل کاهش مصرف حلال‌های آلی به‌عنوان یک روش مطلوب زیست‌محیطی نیز شناخته شده است [۱۸]. غشاهای مایع به انواع متفاوت شامل غشای مایع بالک، غشای مایع نامیزه‌ای<sup>۱</sup> و غشای مایع تثبیت‌شده بر پایه<sup>۲</sup> تقسیم می‌شوند. در غشای مایع تثبیت‌شده بر پایه، یک جامد متخلخل را در ابتدا درون بستری از مایع غشا که حاوی ماده استخراج‌کننده و حلال<sup>۳</sup> (رقیق‌کننده) است، غوطه‌ور می‌سازند و مایع غشا با نیروهای موئینگی درون حفره‌های جامد متخلخل ساکن می‌مانند و برخلاف غشاهای نامیزه‌ای مشکل تشکیل نامیزه و یا از بین رفتن نامیزه را ندارند [۱۸]. جداسازی یون‌های کبالت از محلول کلریدی حاوی یون‌های نیکل با غشای مایع نامیزه نشان داد که استخراج و جداسازی کبالت با فاکتور انتخاب‌پذیری بالا در مراحل اولیه از فرایند استخراج امکان‌پذیر است [۱۹]. استخراج کبالت از محلول رقیق‌شده سولفات با غشای مایع تثبیت‌شده بر پایه توسط

1. Emulsion liquid membrane (ELM)

3. Diluent

5. Kim Verbeke et al.

2. Supported liquid membrane (SLM)

4. Swain

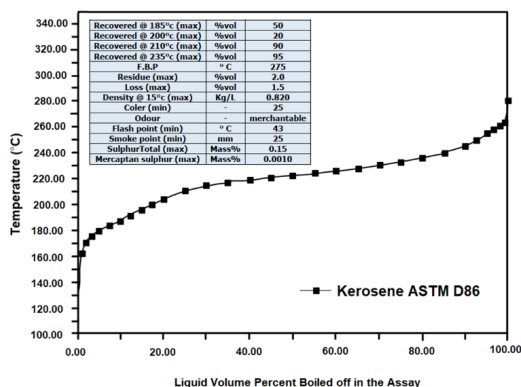
6. Cyanex301; Bis (2,4,4-trimethylpentyl) ditiophosphinic acid

به دست آمده از فرایند غشایی با روش متداول استخراج حلالی و به کارگیری مخلوط استخراج کننده‌ها در فاز حامل غشایی از دیگر یافته‌های نوین این پژوهش است.

دو ظرفیتی از محلول آبی با غشای مایع با هدف بهینه کردن عامل‌های فرایندی از نوآوری این کار پژوهشی است که در مطالعه‌ها دیگران گزارش نشده است. مقایسه نتیجه‌های

جدول ۱ مطالعه‌های انجام شده در استخراج یون‌های کبالت دو ظرفیتی از محلول آبی با غشاهای مایع

مرجع	درصد استخراج کبالت دو ظرفیتی	نوع غشای مایع	رقیق کننده	استخراج کننده	محلول آبی
[۵]	۹۹	ELM	کروزین	TOPO	تیوسیانات
[۱۷]	۶۰	SLM	کروزین	Cyanex301	سولفوریک اسید
[۱۹]	۹۹	ELM	کروزین	Cyanex301	هیدروکلریک اسید
[۲۰]	۸۸-۸۴	SLM	کروزین	Cyanex272	سولفوریک اسید
[۲۱]	۷۰	SLM	کروزین	D2EHPA	سولفوریک اسید
[۲۳]	-	SLM	کروزین	Cyanex272	سولفوریک اسید
[۲۴]	۹۹	ELM	کروزین	Alamine300	سولفوریک اسید
[۲۵]	< ۹۹	ELM	کروزین	TIOA	هیدروکلریک اسید
[۲۶]	۹۹-۹۸	SLM	کلروفرم	Alamine300	تیوسیانات
[۲۷]	۵۷	BLM	هگزان	Cyanex301	هیدروکلریک اسید
[۲۸]	۹۸	ELM	هپتان	PC-88A	سولفوریک اسید
[۲۹]	۹۹-۹۰	ELM	کروزین	PC-88A	هیدروکلریک اسید
[۳۰]	۶	SLM	کروزین	Alamine308	سولفوریک اسید



شکل ۱ ویژگی‌های برش کروزیل صنعتی تهیه شده و نمودار ASTM D86 آن

## بخش تجربی

### مواد آزمایشگاهی

خوراک آبی با انحلال نمک صنعتی کلرید کبالت (خریداری شده از شرکت آزما صنعت با خلوص ۹۵٪) تهیه شد. مقدار اسیدنگی فاز خوراک (pH محلول) با کلریدریک اسید و آمونیاک تنظیم شد و فاز بازیاب کننده با غلظت مشخص از اسید انتخابی در محلول آبی تهیه شد. استخراج کننده سیانکس ۳۰۱ خریداری شده از شرکت آلد ریچ به عنوان فاز حامل و استخراج کننده استفاده شد و کروزیل صنعتی تامین شده از پالایشگاه تهران به عنوان رقیق کننده فاز آلی استفاده شد. ویژگی‌های برش کروزیل تهیه شده و نمودار ASTM D86 آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

### غشای انتخابی

برای انجام آزمایش‌ها از پایه غشای تفلونی (PTFE) آب‌گریز ساخت شرکت Millipore آمریکا استفاده شد. قطر غشا، ضخامت، تخلخل و میانگین اندازه حفره‌ها به ترتیب برابر با ۴۷ mm، ۱۵۰ μm، ۸۵٪ و ۰.۲۲ μm از ویژگی‌های فیزیکی پایه انتخابی هستند.

### تجهیزات

دو مخلوط‌کن مکانیکی از نوع Heidolph RZR برای اختلاط فازهای خوراک و بازیاب‌کننده استفاده شدند. غلظت یون‌های کبالت در محلول آبی پس از مدتی مشخص با طیف‌سنج UV-Vis (Model UNICO) اندازه‌گیری و تنظیم pH فاز خوراک با pH متر مدل Metrohm 827 انجام شد.

### آزمایش‌های ناپیوسته استخراج حلالی (SE Exp)

محلول تهیه‌شده کلرید از یون‌های کبالت دوظرفیتی از انحلال نمک کلرید کبالت صنعتی در آب دوبار تقطیرشده تهیه شد. مخلوط سیانکس ۳۰۱ و کروزمین سیرشده با آب به‌عنوان فاز آلی استفاده شد. ۱۰ میلی‌لیتر از فاز آبی و فاز آلی به داخل یک ظرف پلی‌اتیلن منتقل شدند و در حمام تکانه در دمای °C ۲۵ قرار گرفت. همه آزمایش‌ها در مدت ۱۵ دقیقه انجام شدند. نتیجه آزمایش‌های اولیه نشان داد که زمان ۲ دقیقه برای رسیدن به شرایط تعادلی مناسب است. پس از رسیدن به تعادل، غلظت کبالت در فاز آبی با دستگاه طیف‌سنجی اندازه‌گیری شد و ضریب توزیع (D)، بازده استخراج (E%)، درصد بازیابی فلز از فاز آبی به آلی (S%) با معادله‌های ۱ تا ۳ محاسبه شدند.

$$D = \frac{[M]_t - [M]_a}{[M]_a} \quad (1)$$

$$E\% = \frac{D}{D + \frac{V_a}{V_o}} \times 100 \quad (2)$$

$$S\% = \frac{[M]_{aq,a}}{[M]_{org,t}} \times 100 \quad (3)$$

### روش کار

در ابتدا، غلظت اجزای موجود در نمک صنعتی اندازه‌گیری شد. نتیجه‌های به‌دست آمده از تجزیه با دستگاه XRF در جدول (۲)، آورده شده است. آزمایش‌ها در دو بخش مجزا ناپیوسته استخراج حلالی (SE Exp) و غشایی (SLM Exp) انجام شدند.

جدول ۲ تجزیه نمک صنعتی کلرید کبالت با

روش XRF

مقدار	اجزا
۷,۳۷ W/W %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۰,۳۱ W/W %	SiO <sub>2</sub>
۳,۰۲ W/W %	SO <sub>3</sub>
۶۱,۵۹ W/W %	Cl
۴۰۰ mg/l	MnO
۶۰۰ mg/l	CaO
۳۷,۳۷ W/W %	CoO

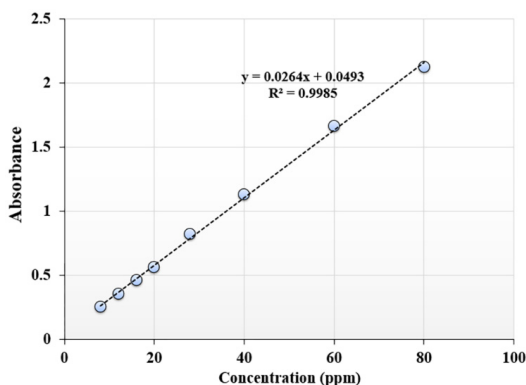
در این معادله‌ها، [M]<sub>t</sub> و [M]<sub>a</sub> غلظت اولیه و نهایی فلز در فاز آبی، V<sub>a</sub> و V<sub>o</sub> به ترتیب حجم‌های فازهای آبی و آلی هستند. [M]<sub>aq,a</sub> غلظت تعادلی فلز در محلول اسیدی و [M]<sub>org,t</sub> غلظت کل فلز انتقال‌یافته به فاز آلی است.

### آزمایش‌های غشایی (SLM Exp)

فاز آلی غشا از حل کردن استخراج‌کننده موردنظر در حلال کروزمین تهیه شد. دلیل استفاده از کروزمین به‌عنوان حلال، کاهش گران‌روی استخراج‌کننده و افزایش نفوذپذیری در حفره‌های غشا بود. پس از آماده‌سازی محلول، پایه غشا به مدت ۲۴ ساعت در داخل فاز آلی قرار داده شد تا با نیروهای

محلول آسکوربیک اسید ۱٪، هیدروکلریک اسید ۶ مولار استفاده شد و مراحل روش تهیه محلول تجزیه به ترتیب زیر انجام شد که منحنی استاندارد تجزیه در شکل ۲، نشان داده شده است.

- افزودن یک میلی لیتر از محلول آسکوربیک اسید ۱٪ به بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری
- افزودن یک میلی لیتر از HCl با غلظت ۶ مولار به بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری
- افزودن یک میلی لیتر از محلول تیوسیانات آمونیم به بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری و ایجاد رنگ زرد متمایل به قرمز
- افزودن یک میلی لیتر از محلول حاوی یون کبالت به داخل محلول و ایجاد رنگ آبی لاجوردی
- افزودن ۱۲ میلی لیتر استون مرک به بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری و به حجم رساندن محلول با آب مقطر
- تجزیه محلول با دستگاه طیفسنج مدل UNICO در طول موج ۶۲۳ نانومتر



شکل ۲ نمودار واسنجی تعیین غلظت یونهای کبالت با دستگاه طیفسنج در طول موج ۶۲۳ نانومتر

موئینگی در داخل حفره‌های پایه غشا نفوذ کند. برای کارایی بهتر غشا، چند دقیقه پیش از آغاز آزمایش فاز آلی به مدت پنج دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده شد. پس از بیرون آوردن پایه از محلول غشا، مقدار فاز آلی اضافی از سطح آن با یک دستمال خشک و تمیز به طور کامل پاک شد تا برای انجام آزمایش‌ها آماده شود. غشای آماده شده در محل اتصال دو محفظه قرار گرفت و برای آب بندی این قسمت، از یک حلقه سیلیکونی و یک حلقه تفلونی استفاده شد. سپس این دو محفظه با پیچ به یکدیگر وصل شدند. برای جلوگیری تاخیر احتمالی محلول‌های آبی، دهانه محفظه‌ها با روکش پوشانده شدند. همزن‌ها که در دور ثابت ۴۰۰ دور بر دقیقه (بیشینه دور) تنظیم شده بودند، روشن و بی‌درنگ محلول‌های خوراک و بازیاب‌کننده به طور هم‌زمان به درون محفظه افزوده شدند. در فواصل زمانی مشخص از هر دو محلول نمونه گرفته می‌شد. پس از پایان آزمایش، غشا با استون، حلال و آب مقطر شسته شد و در دستگاه فراصوت قرار گرفت. سپس به مدت ۲۴ ساعت درون اتانول قرار داده شد تا همه ذره‌های احتمالی از منافذ پایه غشا خارج و در واقع پایداری غشا بیشتر شود. غلظت یون کبالت در فاز خوراک و بازیاب‌کننده با دستگاه طیفسنجی اندازه‌گیری شد و درصد استخراج در داخل غشا با معادله ۴ محاسبه شد.

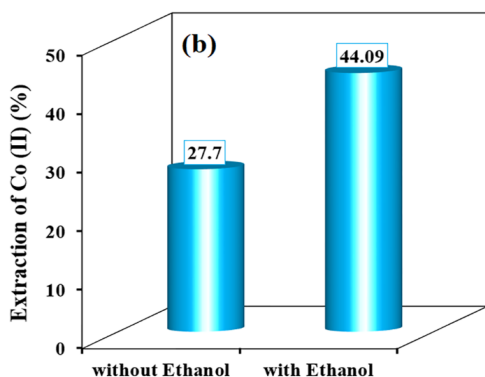
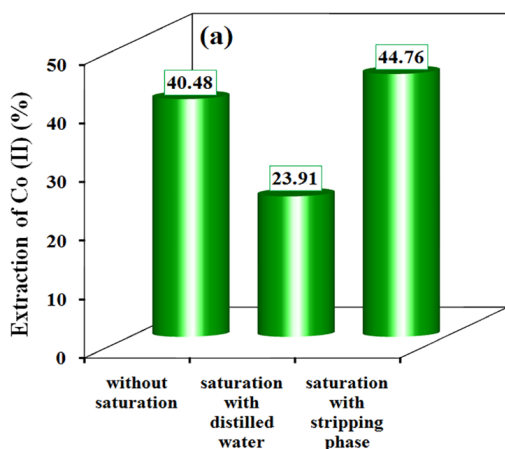
$$E_{\text{membrane}}\% = \frac{(C_{\text{Feed},t_0} - C_{\text{Feed},t})}{C_{\text{Feed},t_0}} \times 100 \quad (4)$$

که در آن،  $C_{\text{Feed},t_0}$  و  $C_{\text{Feed},t}$  به ترتیب غلظت‌های موجود در فاز خوراک در زمان اولیه و پس از گذشت مدت لازم از استخراج با غشای مایع هستند.

تجزیه یون‌های کبالت دو ظرفیتی بر پایه روش مارکنکو<sup>۱</sup> [۳۱] انجام شد. برای انجام تجزیه از واکنشگرهای محلول تیوسیانات آمونیم ۵۰٪ وزنی، استون مرک خالص،

## نتیجه‌ها و بحث

### اثر سیرکردن محلول فاز آلی



شکل ۳ اثر سیرکردن فاز آلی و شستشوی غشا با الکل بر درصد استخراج کبالت در غشای مایع

### اثر زمان استخراج

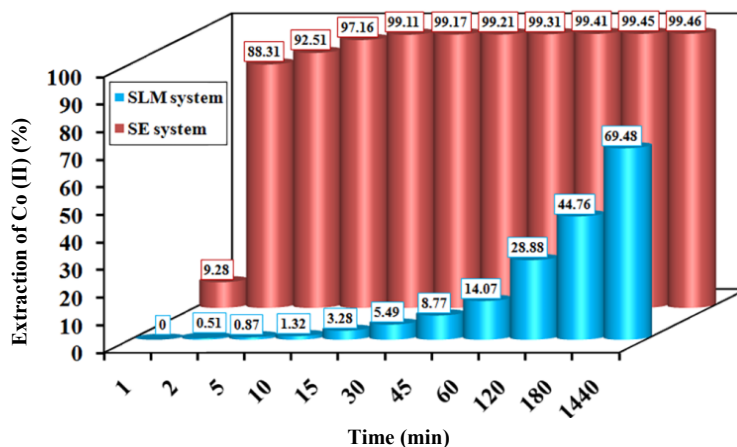
اثر زمان استخراج بر استخراج یون‌های کبالت دوظرفیتی در بازه ۱ تا ۲۴ ساعت در شکل ۴، نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که بهینه زمان تعادلی ۱۵ دقیقه برای رسیدن به بازدهی ۹۹/۱۱٪ در روش استخراج حلالی و در سامانه ناپیوسته مناسب است. اما در سامانه غشای مایع تثبیت‌شده بر پایه، بیشینه بازده استخراج پس از ۲۴ ساعت برابر با ۶۹/۴۸٪ است. از طرفی زمان زیادی برای رسیدن به بازدهی مطلوب در داخل غشای مایع لازم است که این زمان زیاد در فرایندهای صنعتی بازیابی فلزها مطلوب نیست.

شکل ۳-a، اثر سیرکردن محلول فاز آلی بر استخراج کبالت را با روش غشایی در حالتی که، غلظت سیانکس ۳۰۱ به‌عنوان استخراج‌کننده و هیدروکلریک اسید به‌عنوان محلول بازیاب‌کننده یکسان و برابر با یک مولار باشند را نشان می‌دهد. همان‌طور که از این نمودار مشاهده می‌شود، مقدار استخراج در صورت سیرکردن محلول فاز آلی با بازیاب‌کننده، نسبت به حالت سیرسازی آن با آب مقطر و حالت بدون سیرسازی بیشتر است. بنابراین، فرایند استخراج با غشای مایع با سیرکردن فاز آلی با محلول بازیاب‌کننده در همه آزمایش‌ها انجام شد. اما نتیجه‌ها در تغییر درصد استخراج کبالت با روش استخراج حلالی نشان داد که روش استخراج در حالت ناپیوسته وابسته به سیرشدن فاز آلی نیست.

### اثر قراردادن غشا در اتانول

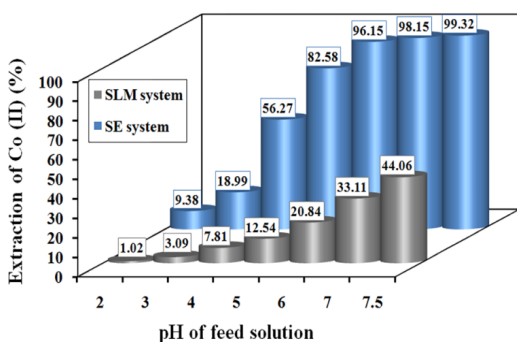
پس از پایان آزمایش، غشا با استون، حلال موردنظر و آب مقطر شسته شد و در دستگاه فراصوت قرارگرفت. سپس، یک بار به مدت ۲۴ ساعت درون اتانول قرارداده شد. شکل ۳-b، اثر قراردادن غشا در اتانول بر استخراج کبالت را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، قراردادن غشا در اتانول به مدت ۲۴ ساعت پیش از قراردادن آن در محلول فاز آلی، مقدار استخراج را افزایش می‌دهد.

به‌دلیل ویژگی پاک‌کنندگی اتانول، تمام ذره‌های احتمالی (یون کبالت) موجود در پایه غشا از منافذ آن خارج می‌شوند و در واقع ویژگی آب‌گریزی سطح اصلاح می‌شود و در نتیجه منجر می‌شود که در صورت استفاده دوباره از غشایی که در اتانول قرار داشت، فاز غشا بهتر در منافذ آن قرار گیرد و مقدار استخراج افزایش یابد.



شکل ۴ اثر زمان بر درصد استخراج یون‌های کبالت در هر دو سامانه (شرایط: pH محلول آبی برابر با ۷/۵، غلظت کبالت ۱۰۰ mg/l، غلظت اسید در فاز بازیاب کننده ۲ M، غلظت سیانکس ۳۰۱ برابر با ۰/۱ M در سامانه SE و برابر با ۱ M در سامانه SLM)

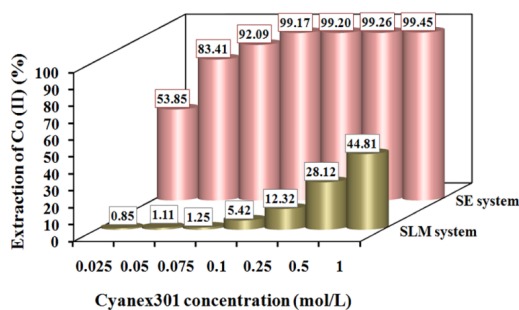
افزایش گرادیان غلظت یون‌های هیدروژن در ناحیه غشایی می‌شود که این اثر با افزایش درصد استخراج مشخص می‌شود.



شکل ۵ اثر pH محلول آبی بر درصد استخراج یون‌های کبالت در هر دو سامانه (شرایط: زمان ۳۰ دقیقه در سامانه SE و ۱۸۰ دقیقه در سامانه SLM، غلظت کبالت ۱۰۰ mg/l، غلظت اسید در فاز بازیاب کننده برابر با ۲ M، غلظت سیانکس ۳۰۱ برابر با ۰/۱ M در سامانه SE و برابر با ۱ M در سامانه SLM)

#### اثر pH در فاز خوراک

استخراج یون‌های کبالت دوظرفیتی با غلظت ۱۰۰ mg/l در بازه تغییرات pH برابر بین ۳ تا ۷/۵ بررسی شد. pH برابر با ۷/۵ با ریختن یک قطره آمونیاک به داخل محلول آبی کنترل شد. نتیجه‌ها در شکل ۵، نشان می‌دهد که با افزایش مقدار pH فاز آبی، درصد استخراج یون‌های کبالت در هر دو سامانه افزایش می‌یابد. در سامانه استخراج حلالی، درصد استخراج از ۵۶/۲۷ به ۹۹/۳۲٪ با افزایش مقدار pH از ۴ به ۷/۵ می‌رسد. این مقدار افزایش به دلیل آن است که سیانکس ۳۰۱ یک استخراج کننده اسیدی است و در زمان فرایند استخراج، یون‌های هیدروژن آزاد می‌شوند. بالا رفتن اسیدینگی فاز آبی و کاهش مقدار pH موجب می‌شود که واکنش معکوس برای شکست کمپلکس در مقایسه با واکنش تشکیل کمپلکس قوت یابد و درصد استخراج کاهش یابد. در مطالعه‌ها سامانه SLM مشاهده شد که بیشینه درصد استخراج به مقدار ۴۴/۰۶٪ در pH برابر با ۷/۵ و در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه می‌رسد و افزایش در مقدار pH موجب



شکل ۶ اثر غلظت استخراج کننده بر درصد استخراج یون های کبالت در هر دو سامانه (شرایط: زمان ۳۰ دقیقه در سامانه SE و ۱۸۰ دقیقه در سامانه، pH محلول آبی برابر با ۷٫۵، غلظت کبالت ۱۰۰ mg/l، غلظت اسید در فاز بازیاب کننده برابر با ۲ M)

#### اثر غلظت اسید در فاز بازیاب کننده

اثر غلظت کلریدریک اسید در مرحله بازیابی یون های کبالت از فاز آلی در روش استخراج با حلال و روش استخراج با غشا به عنوان محلول بازیاب کننده در شکل ۷-a نشان داده شده است. نتیجه ها توصیف می کند که با افزایش غلظت M تا ۰٫۱، مقدار استخراج و بازیابی یون های کبالت افزایش می یابد. دلیل این نتیجه آن است که نیروی محرکه لازم برای شکست کمپلکس و انتقال آن به فاز آبی افزایش می یابد. افزایش اسیدنگی بیشتر در محلول بازیاب کننده تاثیر مثبتی بر روند بازیابی ندارد و کاهش در مقدار انتقال یون ها نیز مشاهده می شود که می تواند به دلیل مشارکت یون های کلرید در فصل مشترک و جلوگیری از شکست کمپلکس باشد.

#### اثر نوع اسید بازیاب کننده

اثر نوع محلول بازیاب کننده با بررسی دو نوع اسید HCl و H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> بررسی شد که نتیجه ها در شکل ۷-b نشان داده شده است. نتیجه مطالعه ها نشان داد که درصد بازیابی فرایند در سامانه استخراج با حلال و درصد استخراج یون ها با غشا به کمک محلول سولفوریک اسید در مقایسه با محلول هیدروکلریک اسید بیشتر است و دلیل آن برهم کنش بهتر

#### اثر غلظت استخراج کننده در فاز آلی

اثر غلظت استخراج کننده بر درصد استخراج کبالت در بازه بین ۰٫۰۵ تا ۱ مول بر لیتر با استخراج کننده سیانکس ۳۰۱ و در هر دو سامانه بررسی شد. شکل ۸ نمودار تغییر درصد استخراج یون های کبالت را برپایه تغییر در غلظت استخراج کننده سیانکس ۳۰۱ توصیف می کند.

در هر دو سامانه، افزایش در غلظت سیانکس ۳۰۱ موجب افزایش در درصد استخراج می شود. در سامانه SLM، افزایش بازده استخراج با افزایش غلظت حامل سیانکس ۳۰۱ می تواند با فرایند تشکیل کمپلکس بین یون های کبالت دوظرفیتی و سیانکس ۳۰۱ در بخش خوراک و در سطح غشای مایع توصیف شود. بیشینه درصد استخراج در سامانه SE و SLM به ترتیب در غلظت استخراج کننده سیانکس ۳۰۱ برابر با ۰٫۱ و ۱ به دست آمد.

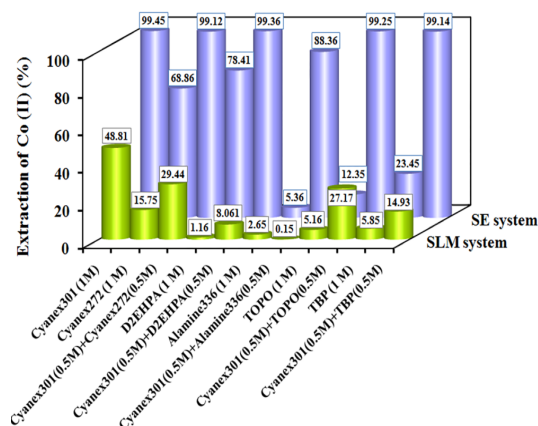
نتیجه ها نشان می دهد که بیشینه درصد استخراج برابر با ۴۴٫۸۱٪ در سامانه غشایی و بهینه غلظت سیانکس ۳۰۱ برابر با ۱ M بسیار کمتر از بیشینه درصد استخراج برابر با ۹۹٫۴۵٪ با غلظت ۰٫۱ M در سامانه استخراج حلالی در مقیاس ناپیوسته است.

در سامانه غشایی، مقدار حلال آلی کمتری برای تهیه غشای مایع مصرف می شود، اما غلظت بالا از حامل استخراج برای پایداری غشا مورد نیاز است. بنابراین، با وجود مصرف کم حلال، غلظت بالای آن یک مشکل جدی است که با افزایش اثرات زیست محیطی و افزایش هزینه های مصرف استخراج کننده همراه است که موجب محدودیت در کاربرد فرایند غشایی در سامانه های صنعتی می شود.



یون‌های سولفوریک با حلال آلی سیانکس ۳۰۱ است که موجب شکست کمپلکس و بازیابی یون‌ها می‌شود.

در فرایند غشایی، اثر هم‌افزایی تأثیری بر درصد استخراج کبالت ندارد و حلال سیانکس ۳۰۱ بدون ترکیب با استخراج‌کننده‌های دیگر در سامانه SLM مناسب‌تر است.

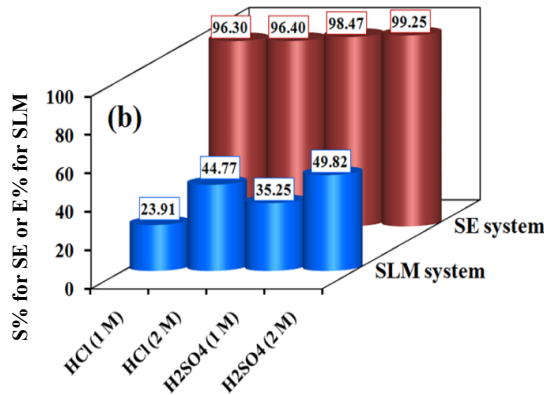
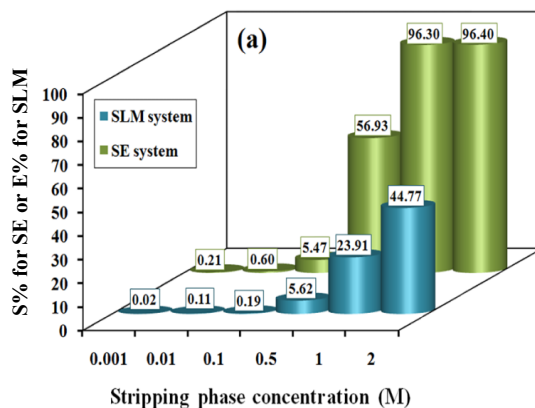


شکل ۸ اثر مخلوط استخراج‌کننده‌ها بر استخراج یون‌های کبالت در هر دو سامانه (شرایط: pH محلول آبی برابر با ۷٫۵، زمان دقیقه ۳۰ در سامانه SE و ۱۸۰ دقیقه در سامانه SLM، غلظت کبالت برابر با ۱۰۰ mg/l، غلظت اسید در فاز بازیاب‌کننده برابر با ۲ M)

### نتیجه‌گیری

داده‌های آزمایشگاهی برای استخراج یون‌های کبالت دو ظرفیتی از محلول کلریدی آبی با روش استخراج با حلال و غشای مایع تثبیت‌شده بر پایه در این روش پژوهش، به‌دست آمدند. در مطالعه‌های استخراج فرایند غشایی، شرایط بهینه برای استخراج برابر با ۷٫۵، ۱ mol/l و ۲ mol/l به ترتیب برای pH خوراک آبی، غلظت حامل سیانکس ۳۰۱ در غشا و غلظت فاز بازیاب‌کننده به‌دست آمد. در این شرایط، بازده استخراج کبالت برابر با ۴۴٫۷۶٪ پس از گذشت ۳ ساعت بود، ولی در مطالعه فرایند استخراج با حلال، بیشینه بازده استخراج برابر با ۹۹٫۱۱٪ با غلظت ۰٫۱ M از سیانکس ۳۰۱

یون‌های سولفوریک با حلال آلی سیانکس ۳۰۱ است که موجب شکست کمپلکس و بازیابی یون‌ها می‌شود.



شکل ۷ اثر غلظت اسید در فاز بازیابی و نوع اسید بازیاب‌کننده بر استخراج یون‌های کبالت در هر دو سامانه (شرایط: pH محلول آبی برابر با ۷٫۵، زمان ۳۰ دقیقه در سامانه SE و ۱۸۰ دقیقه در سامانه SLM، غلظت کبالت برابر با ۱۰۰ mg/l، غلظت اسید در فاز بازیاب‌کننده برابر با ۲ M، غلظت سیانکس ۳۰۱ برابر با ۰٫۱ M در سامانه SE و برابر با ۱ M در سامانه SLM)

اثر مخلوط استخراج‌کننده‌ها با استخراج‌کننده سیانکس ۳۰۱ اثر استخراج‌کننده سیانکس ۳۰۱ و مخلوط آن با استخراج‌کننده‌های دیگر در شکل ۸ نشان داده شده است. اثرات هم‌افزایی و افزایش درصد استخراج با ترکیب استخراج‌کننده سیانکس ۳۰۱ با استخراج‌کننده‌های

غشایی، غلظت بالایی از فاز حامل برای پایداری و ثبات غشا مورد نیاز است که از معایب به کارگیری استفاده از غشا در فرایند استخراج فلزها است. هزینه‌های بالا در تامین حلال آلی می‌تواند از معایب به کارگیری آن در مقیاس صنعتی باشد. بنابراین، استخراج و جداسازی یون‌های کبالت دو ظرفیتی از محلول آبی به دست آمده از فروشویی سنگ معدن، کاتالیست یا آهنرباهای مستعمل با روش متداول استخراج حلالی و در تجهیزات فرایندی مانند مخلوط-ته‌نشین کن با درصد استخراج و جداسازی بالا امکان‌پذیر است. این روش مطلوب‌تر از کاربرد مدول‌های غشایی در فرایندهای صنعتی است.

رقیق‌شده در کروزمین و در بازه زمانی کوتاه ۱۵ دقیقه به دست آمد. در این روش، مقادیر کمی از حلال و در مدت زمان کوتاه موجب شد که بازدهی بالا و مطلوبی فراهم شود. نتیجه بررسی مخلوط استخراج‌کننده‌ها نشان داد که در سامانه استخراج با حلال، اثرات هم‌افزایی با افزایش بازدهی فرایند ظاهر می‌شود، ولی در سامانه SLM، بهترین حامل برای انتقال یون‌های کبالت، سیانکس ۳۰۱ است و ترکیب آن با حلال‌های دیگر روند مطلوبی را در افزایش انتقال یون‌ها نشان نمی‌دهد. غشاهای مایع از مزایای بسیاری در مقایسه با روش استخراج با حلال برخوردار هستند، ولی زمان انتقال اجزا در غشای مایع تدریجی و بسیار طولانی‌تر از فرایند متداول استخراج با حلال است. افزون‌براین، در روش

## مراجع

- [1] Davis, J.R.; "Nickel, Cobalt and Their Alloys", The Materials Information Society, New York, 2000.
- [2] Hawkins, M.; Appl. Earth Sci. 110, 66-70, 2001.
- [3] Diamond, J.M.; Winchester, E.L.; Mackler, D.G.; Rasnake, W.J.; Fanelli, J.K.; Gruber, D.; Aquat Toxicol. 22, 163-179, 1992.
- [4] Watt, S.; "The Elements Cobalt", Marshall Cavendish, New York, 2007.
- [5] Kumbasar, R.A.; Sep. Purif. Technol. 68, 208-215, 2009.
- [6] León, G., Guzmán, M.A.; Desalination 162, 211-215, 2004.
- [7] Gómez-Lahoz, C.; García-Herruzo, F.; Rodríguez-Maroto, J.M.; Rodríguez, J.; J. Water Res. 27, 985-992, 1993.
- [8] Oustadakis, P.; Agatzini-Leonardou, S.; Tsakiridis, P.E.; Miner. Eng. 19, 1204-1211, 2006.
- [9] Kim, J.S.; Keane, M.A.; J. Chem. Technol. Biotechnol. 77, 633-640, 2002.
- [10] Blitz-Raitha, A.H., Paimina, R., Cattrallb, R.W., Kolev, S.D.; Talanta 71, 419-423, 2007.
- [11] Travieso, L.; Pellón, A.; Benítez, F.; Sánchez, E.; Borja, R.; O'Farrill, N.; Weiland, P.; Biochem. Eng. J. 12, 87-91, 2002.
- [12] Vijayaraghavana, K.; Jeganb, J.; Palaniveluc, K.; Velan, M.; Chemosphere 60, 419-426, 2005.
- [13] Netzer, A.; Hughes, D.E.; Water Res. 18, 927-933, 1984.
- [14] Tounsadi, H.; Khalidi, A.; Farnane, M.; Abdennouri, M.; Barka, N.; Process Saf. Environ. 102, 710-723, 2016.
- [15] Preston, J.S.; Sep. Sci. Technol. 17, 1697-1718, 1982.
- [16] Swain, B.; Cho, S.S.; Lee, G.H.; Lee, C.G.; Uhm, S.; Appl. Chem. Eng. 26, 631-639, 2015.
- [17] Gega, J.; Walkowiak, W.; Gajda, B.; Sep. Purif. Technol. 22-23, 551-558, 2001.
- [18] Gupta, S.; Chakraborty, M.; Murthy, Z.V.P.; "Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering", New York, Elsevier, 2013.
- [19] Hachemaoui, A.; Belhamek, K.; Inter. J. Miner. Process 161, 7-12, 2017.

- [20] Swain, B.; Jeong, J.; Lee, J.C.; Lee, G.H.; J. Mem. Sci. 288, 139-148, 2007.
- [21] Vernekar, P.V.; Jagdale, Y.D.; Patwardhan, A.W.; Patwardhan, A.V.; Ansari, S.A.; Mohapatra, P.K.; Manchanda, V.K.; Chem. Eng. Res. Des. 91, 141-157, 2013.
- [22] Verbeken, K.; Vanheule, B.; Pinoy, L.; Verhaege, M.; J. Chem. Technol. Biotechnol. 84, 711-715, 2009.
- [23] Parhi, P.K.; Sarangi, K.; Sep. Purif. Technol. 59, 169-174, 2008.
- [24] Kumbasar, R.A.; Tutkun, O.; Desalination, 224, 201-208, 2008.
- [25] Kumbasar, R.A.; J. Ind. Eng. Chem. 18, 2076-2082, 2012.
- [26] Surucu, A.; Eyupoglu, V.; Tutkun, O.; J. Ind. Eng. Chem. 18, 629-634, 2012.
- [27] Van de Voorde, I.; Pinoy, L.; Courtijn, E.; Verpoort, F.; Hydrometallurgy 78, 92-106, 2005.
- [28] Kasaini, H.; Nakashio, F.; Goto, M.; J. Mem. Sci. 146, 159-168, 1998.
- [29] Sadyrbaeva, Z.T.; Desalination 365, 167-175, 2015.
- [30] Yıldız, Y.; Manzak, A.; Tutkun, O.; Desalination Water Treat. 53, 1246-1253, 2015.
- [31] Marczenko, Z.; Balcerzak, M; "Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis", Elsevier, New York, 2000

## ساخت بسپار قالب مغناطیسی جدید با روش بسپارش نامیزه‌ای پیکرینگ تثبیت شده با کیتوسان برای استخراج و پیش تغلیظ نیکل در نمونه‌های ماهی: بهینه‌سازی با طراحی باکس-بنکن و مطالعه‌های تعادلی، سینتیکی و ترمودینامیکی

فرخنده بازیار و علیرضا طاهری\*

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه شیمی، واحد ایلام، دانشگاه آزاد اسلامی، ایلام، ایران.
۲. استادیار گروه شیمی، واحد ایلام، دانشگاه آزاد اسلامی، ایلام، ایران.

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

### چکیده

در پژوهش حاضر جاذب قالب مغناطیسی تهیه شده با روش بسپارش نامیزه‌ای پیکرینگ به‌عنوان جاذب گزینش پذیر مقادیر ناچیز نیکل II معرفی شده است. در ابتدا لیگاند کیلیت کننده ۲-استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون و نانوذره‌های مغناطیسی آب‌گریز هسته-پوسته ( $Fe_3O_4@OA$ ) تهیه و سپس بسپارش در حضور نسبت مناسب کمپلکس لیگاند-نیکل (II)، اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات، متاکریلیک اسید، آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل، ذره‌های کیتوسان و نانوذره‌های مغناطیسی آب‌گریز به ترتیب به‌عنوان قالب یونی، شبکه‌ساز، تکپار، آغازگر و عامل تثبیت کننده و حامل مغناطیسی نامیزه آب-روغن انجام گرفت. شناسایی لیگاند و بسپار در مراحل متفاوت با طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه، ریزنگار نوری، میکروسکوپ الکترونی پویشی، پراکندگی انرژي پرتو ایکس، مغناطیس سنج نمونه، هم‌دما جذب-واجذب نیتروژن، زاویه تماس ایستا آب و نسبت استوکیومتری لیگاند به فلز صورت پذیرفت. با روش طراحی آزمایش چندمتغیره (طرح باکس-بنکن)، شرایط بهینه آزمایش با زمان فراصوت ۴۶ دقیقه، pH برابر با ۷٫۷۸ و مقدار جاذب ۷۸/۸۵ میلی‌گرم تعیین شد. داده‌های هم‌دما بسپار قالب یونی با مدل هم‌دما لانگمویر همخوانی دارد که نشان‌دهنده جذب سطحی نامنظم نیکل است. گستره دینامیکی خطی، حد تشخیص و انحراف استاندارد نسبی برای اندازه‌گیری یون‌های نیکل به ترتیب ۰/۰۱ تا ۷۰ mg/l و ۰/۰۰۴ و ۳/۲۱٪ با طیف‌شناسی جذب اتمی، گزارش شده است. با بسپار تهیه شده جدید، اندازه‌گیری مقدار نیکل II در نمونه‌های ماهی از جمله ماهی قزل آلا، ماهی حلوا، ماهی تیلاپیا و ماهی تون به‌طور موفقیت آمیزی بررسی شد.

**واژه‌های کلیدی:** یون نیکل (II)، بسپارش نامیزه‌ای پیکرینگ، بسپار قالب یونی مغناطیسی و طراحی بهینه‌سازی باکس-

بنکن

## مقدمه

ترکیب‌های حاوی نیکل به‌طور گسترده در سراسر دنیا، مصرف و در طول تولید، بازیافت و دفع، موجب آلودگی محیط‌زیست می‌شوند [۱ و ۲]. نیکل و مشتق‌های آن، می‌توانند منجر به عوارض خطرناکی مانند درماتیت واگیردار، فیروز رویی، نارسایی‌های قلبی عروقی و کلیه شود. ویژگی‌های سرطان‌زای این فلز در منابع علمی متفاوت تایید و گزارش شده است [۳ تا ۷]. روش‌های سنتی شناسایی فلزهای سنگین، انتخابگری پایین، تکرارپذیری ناکافی و نیاز به پردازش بعدی را نشان می‌دهند [۸]. بسپارهای قالب‌یونی (IIPs<sup>1</sup>) که از راه روش قالب‌زنی ساخته می‌شوند با ایجاد مکان‌های ویژه و با بافت بسپاری متقاطع یون‌ها به‌عنوان مولکول یا یون قالب توجه زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده‌اند [۹ تا ۱۳]. بسپارهای تهیه‌شده از امتیاز سهولت ساخت، گزینش‌پذیری ویژه و امکان تغییر عامل‌ها و بهبود ویژگی‌ها برای جذب یون هدف برخوردار هستند [۱۴]. بسپارهای قالب‌یونی به‌طورمعمول با بسپارش تک‌پارهای مناسب در حضور یون هدف از راه برهم‌کنش کووالانسی یا غیر کووالانسی تهیه می‌شوند. زمانی که یون‌های قالب حذف می‌شوند، مکان‌های پیوند ویژه در بافت بسپار سه‌بعدی، با تشابه ساختاری بالا تشکیل می‌شود. مکان‌های انتخابی بسپارها به‌طور کامل متناسب با شیمی کئوردیناسیون، بار و اندازه یون هدف در فرایند شناسایی یون است [۱۵]. معرفی لیگاند‌های چنددندانه با اتم‌هایی که دور یک کاتیون به نحو معینی آرایش می‌یابند، عامل گزینش‌پذیر جدیدی را بر روش‌های قدیمی وارد کرده‌اند [۱۶]. کاتیون با اندازه ویژه در مکانی که با لیگاند به‌وجود آمده است، مستقر می‌شود [۱۷]. به این ترتیب حفره‌ها از تجمع گروهی از لیگاند‌های اطراف یون قالب ساخته می‌شوند. این آرایش قادر به ایجاد محل‌های پیوندی با بار، اندازه و عدد کئوردیناسیون ویژه یون

قالب است [۱۸]. استفاده از ویژگی مغناطیسی در روش‌های جداسازی، یک راهکار به نسبت سریع و آسان برای جداسازی بسپارها از محلول است [۱۹ و ۲۰]. ترسیب بسپارها بر نانوذره‌های مغناطیسی، افزون‌بر حذف مرحله جداسازی با گریزانه، به دلیل افزایش مساحت سطح و فراوانی مکان‌های فعال در دسترس، منجر به بهبود چشمگیر سازوکار جذب از نظر سینتیکی و ترمودینامیکی شده است [۱۵].

در بسپارهای قالب مولکولی و یا یونی متداول، بسپارش توده‌ای ظرفیت بازجذب محدودی دارند زیرا بیشتر مراکز پیوند، درون شبکه توده‌ای بسپار قرار گرفته‌اند و در عمل دسترسی قالب به این مراکز ممکن نیست [۲۱ تا ۲۴]. نامیزه پیکرینگ از دو فاز پیوسته و ناپیوسته (فاز روغنی و فاز آبی) تشکیل شده است. بسته به روش تهیه و کاربرد روش، فاز روغنی و فاز آبی می‌توانند پیوسته یا فاز ناپیوسته باشند. دو نوع متفاوت از ذره‌ها می‌توانند برای تهیه نامیزه پیکرینگ استفاده شوند که شامل ذره‌های آب‌گریز پایدارکننده آب در سطح مشترک روغن (W/O) و ذره‌های آب‌دوست پایدارکننده روغن در سطح مشترک آب (O/W) هستند. هنگامی که ذره‌های جامد به‌جای مولکول‌های سطح‌فعال برای تثبیت نامیزه به کار می‌روند، به آن نامیزه پیکرینگ می‌گویند. در مقایسه با سامانه سطح‌فعال‌های متداول، نامیزه‌های پیکرینگ پایدارشده با ذره‌های جامد به دلیل مزایای بی‌همتایش مانند سمیت پایین، اندازه واپایش‌شده قابل قبول، پایداری ویژه بالاتر و مقاومت بالا در برابر کشتش مکانیکی موردتوجه قرار گرفته است. ریزگوی‌های تهیه‌شده از نامیزه پیکرینگ ابتدایی، جامدهایی با ساختار حفره‌ای کوچک بودند که مراکز تشخیص آن‌ها به‌طور درست قابلیت پیوند به مولکول‌های هدف را نداشتند. این ساختارها به‌مرور بهتر و درصد کارایی آن‌ها افزایش یافت. به دلیل حبس به تقریب دائمی ذره‌های جامد در سطح مشترک آب-روغن با انرژی بالا، نامیزه پیکرینگ پایداری قابل‌قبولی در قیاس با

1. Ionic impinted polymers (IIPs)

روش‌های بهینه‌سازی چندمتغیره، روش‌های آماری کم‌هزینه و مؤثر هستند که برای یافتن بهترین شرایط آزمایشگاهی به کار می‌روند. در مقایسه با روش بهینه‌سازی متداول تک‌متغیره، این روش‌ها مزایایی مانند امکان ارزیابی تأثیر عامل‌ها در فرایند بهینه‌سازی، امکان بررسی برهم‌کنش‌های عامل‌ها بر دیگر متغیرهای موجود با کمترین تعداد آزمایش دارد [۳۶ تا ۳۸]. در این پژوهش، بسیار قالب‌یونی تهیه‌شده برای جذب و اندازه‌گیری گزینشی یون‌های نیکل (II) در نمونه‌هایی از بافت ماهی تن، ماهی قزل‌آلا، ماهی حلوا و ماهی تیلایا به‌عنوان نمونه‌های حقیقی مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین، ویژگی جذب سطحی بسیار شامل هم‌دما سیتیک، ترمودینامیک و گزینش‌پذیری انتخابی بررسی شد.

### بخش تجربی

#### معرف‌ها و مواد

اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات (EGDMA، ۹۸٪)، متاکریلیک اسید (MAA<sup>۲</sup>) و آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN<sup>۳</sup>) از شرکت سیگما-آلدریج، نیکل (II) نترات  $Ni(NO_3)_2$ ، کیتوسان (CTs)، آهن (II) کلرید تتراهیدرات  $(FeCl_2 \cdot 4H_2O)$ ، آهن (III) کلرید هگزا‌هیدرات  $(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$ ، دی‌متیل‌سولفوکسید (DMSO)، اتانول، متانول (MeOH)، استون‌نیتریل (MeCN)، کلرواستون و پترولیم اتر از شرکت شیمیایی امرتات (ایران) و سالیسیل آلدهید، استیک اسید (HOAc) و تتراهیدروفوران (THF) از شرکت شیمیایی مرک خریداری شدند.

#### دستگاه‌ها

همه اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی با دستگاه جذب اتمی، مدل NOVAA350 تک پرتوی، دارای لامپ کاتدی نیکل

نامیزه‌های پایدارشده با سطح‌فعال‌ها عرضه می‌کنند. در نامیزه ذره‌های تثبیت‌شده یا نامیزه پیکرینگ، ذره‌های جامدی که به‌طور معکوس در سطح مشترک آب-روغن جذب می‌شوند یا در فاز پیوسته موجود هستند، ممانعتی فضایی بین قطرات نامیزه‌ای ایجاد می‌کنند که مانع از برخورد و بهم‌پیوستن قطرات می‌شوند. به‌عبارت‌دیگر، ذره‌های کلئیدی جامد به‌عنوان تثبیت‌کننده بین دو فاز برای تشکیل یک نامیزه مخلوط‌کننده عمل می‌کنند. به‌طورمعمول ذره‌های جامد معدنی مانند سیلیکا [۲۵]، نانوذره‌های مغناطیسی آهن [۲۶]، رس [۲۷]، کلسیم کربنات [۲۸] و کیتوسان [۲۹ و ۳۰] به‌عنوان تثبیت‌کننده نامیزه پیکرینگ که با بسیار قالب‌یونی ترکیب شوند، استفاده می‌شوند. کیتوسان (CTs) یک پلی‌ساکارید خطی مشتق شده است که با واکنش دی‌استیل‌شدن از کیتین استخراج می‌شود. این ماده مزایایی همچون زیست‌تخریب‌پذیری، سازگاری با محیط‌زیست، ارزان و مناسب بودن به‌عنوان تثبیت‌کننده برای بسیار قالب‌یونی نامیزه پیکرینگ دارد [۳۱]. نامیزه‌های پیکرینگ مغناطیسی که با ذره‌های مغناطیسی پایدار شده‌اند یکی از این‌گونه سامانه‌ها است. به این معنی که نامیزه مغناطیسی می‌تواند به‌سادگی با جذب سریع ذرات نامیزه‌ساز از سطح مشترک قطرات با میدان مغناطیسی خارجی از بین برود [۳۲]. افزون‌براین، پوسته بسیاری داخلی تشکیل شده با این روش می‌تواند بلوک‌های خارجی را به‌هم قفل کند و ویژگی استحکام میکروکره‌های توخالی هیبریدی را افزایش دهد [۳۳ تا ۳۵]. با الهام از مزایای ترکیب‌های یادشده، بسیار‌های قالب‌یونی با بسیارش نامیزه روغن در آب با کیتوسان به‌عنوان تثبیت‌کننده و نانوذره‌های مغناطیسی آهن  $Fe_3O_4$  به‌عنوان حامل مغناطیسی و یون‌های نیکل (II) با توجه به سمیت و ورود آسان به منابع آب و غذای انسان به‌عنوان قالب انتخاب و ساخته شد.

1. Ethylene glycol dimethylacrylate (EGDMA)

2. Methacrylic acid (MAA)

3. Azobisisobuthylronitrite (AIBN)

تهیه ۲- استیل بنزوفوران

لیگاند کیلیت‌کننده ۲-استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون با کلرو استون و سالیسیل آلدهید به‌عنوان واکنشگر در آزمایشگاه طی دو مرحله تهیه شد. در مرحله اول ۰/۱ مول سالیسیل آلدهید، ۰/۱ مول کلرواستون، ۳۰ گرم پتاسیم کربنات به‌آرامی درون ۱۵۰ میلی‌لیتر محلول استون بی‌آب ریخته و مخلوط واکنش برای ۱۳ ساعت بازروانی شد. سپس، فرآورده با کاغذ واتمن (No. 42) صاف و به مدت ۱۲ ساعت در آن خلأ با دمای  $60^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد تا به‌طور کامل خشک شود. رسوب زردرنگ به‌دست آمده، ۲- استیل بنزوفوران بود. تبلور دوباره فرآورده در پترولیوم اتر انجام شد (MP:  $74^{\circ}\text{C}$ , R<sub>f</sub> Value: 0.57, yield: 93%).

تهیه ۲- استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون

ابتدا ۱/۶۰ گرم از ۲-استیل بنزوفوران (۰/۰۱ مول) در اتانول داغ حل و با ۰/۹۱ گرم تیوسمی کاربازید (۰/۰۱ مول) حل شده در اتانول، در حضور ۰/۵ میلی‌لیتر استیک اسید غلیظ مخلوط شد. استیک اسید به‌منظور پروتونه‌کردن اکسیژن کربونیل ۲-استیل بنزوفوران و مهیاکردن آن برای حمله هسته‌دوستی استفاده شد. اسیدی‌شدن باید به حدی باشد تا غلظت باز سمی کاربازون کاهش نیابد. مخلوط ۵ ساعت در  $70^{\circ}\text{C}$  تا  $80^{\circ}\text{C}$  بازروانی شد. تأیید پایان واکنش با TLC<sup>۳</sup> صورت گرفت. سپس حلال با تبخیرکننده چرخان تبخیر و جامدی با رنگ زرد روشن به‌دست آمد. رسوب با اتانول سرد شسته و تحت خلأ در حضور  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  خشک شد (MP:  $224^{\circ}\text{C}$ , R<sub>f</sub> Value: 0.67, yield: 77%) [۳۹ و ۴۰].

تشکیل کمپلکس نیکل (II) - لیگاند

۲ میلی‌مول از لیگاند ۲-استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون، در ۲۵ میلی‌لیتر استونیتریل به‌عنوان حلال پروژن حل شد. ۱ میلی‌مول از نیکل (II) نترات نیز در ۲۵ میلی‌لیتر اتانول حل و به محلول اولی افزوده شد. مخلوط در دمای

و یک لامپ تصحیح زمینه دوتریم در شعله استیلن-هوا انجام شد. بافت بسپار نامیزه پیکرینگ با میکروسکوپ نوری (OM, XJZ-1A, COIC) بررسی شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) از بسپار قالب یونی با دستگاه JSM-7001F و تحلیل فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) با یک طیف‌سنج فروسرخ (Bruker FTIR Vertex 70) در گستره  $400$  تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  انجام شد. الگوی پراش پرتو ایکس با زاویه بالا در دمای محیط با تابش  $\text{CuK}\alpha$  با یک دستگاه مدل فیلیپس-PW17C جمع‌آوری شد. اندازه‌گیری‌های مغناطیسی با یک مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) (ساخت شرکت مگناتس داقی کویر کاشان) با حداکثر میدان ۱۸ کیلوهرتز در دمای اتاق، تجزیه و تحلیل شد. فاز ناپیوسته با دستگاه فراصوت سل-کراشر (مدل JYD-650L، شانگهای چین) پراکنده شد. زاویه تماس با دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس KSV-CM200 تعیین شد. اندازه‌گیری pH محلول‌ها با pH متر مدل (HS-3C, Xi'an, China) واپایش شد. مساحت سطح ویژه و ابعاد حفره‌ها بسپار قالب‌یونی با دستگاه ASAP2010C-USA مورد بررسی قرار گرفت. مساحت سطح و هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن با دستگاه ASAP 2020 PLUS در  $77\text{ K}$  اندازه‌گیری شد. مساحت سطح و مجموع حجم حفره‌ها و میانگین قطر حفره‌ها با کمک نمودارهای BET<sup>۱</sup> و BJH<sup>۲</sup> محاسبه شدند.

تهیه لیگاند

لیگاند کیلیت‌کننده ۲-استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون طی دو مرحله تهیه و با یون نیکل (II) کمپلکس شد. مزیت عمده این لیگاند داشتن گروه‌های گوگردی و نیتروژنی در دسترس برای کمپلکس‌شدن با انواع فلزهای سنگین است.

1. Brunauer-Emmett-Teller

2. Barrett-Joyner-Halenda

3. Thin-layer chromatography

### تهیه بسیار $Fe_3O_4@OA@IIP$

در مرحله اول تهیه بسیار ۰/۱ مول از کمپلکس نیکل (II)-۲-استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون تهیه شده از بخش های پیشین و ۶ میلی مول متاکریلیک اسید در ۱۵ میلی لیتر استونیتریل حل شد. در این مرحله با هم زدن شدید و پیوسته محلولی شفاف و یکنواخت به دست آمد. ۱ گرم از نانوذره های آهن آب گریز ( $Fe_3O_4@OA$ ) به ظرف واکنش افزوده و به مدت ۵ دقیقه فراصوت شد. در مرحله دوم ۰/۳ میلی مول AIBN، ۲۰ میلی مول EGDMA در ۱۰ میلی لیتر THF حل و به محلول اصلی همراه با ۱۰ دقیقه گاز زدایی با نیتروژن افزوده شد. بدین ترتیب فاز ناپیوسته با نانوذره های یکنواخت تهیه شد.

### تهیه نامیزه پیکرینگ

نامیزه پیکرینگ از یک فاز پیوسته و یک فاز ناپیوسته تشکیل شده است. در مرحله تهیه نامیزه پیکرینگ، ۱۵ میلی لیتر محلول نانوذره های کیتوسان به عنوان فاز پیوسته به مرحله پیش (ظرف اصلی واکنش حاوی بسیار آب گریز  $Fe_3O_4@OA@IIP$ )، افزوده شد. فاز روغنی به رنگ قهوه ای تیره حاوی نانوذره های  $Fe_3O_4$  در بالای ظرف و در انتهای ظرف فاز آبی شیری رنگ حاوی نانوذره های کیتوسان وجود داشت. پس از تکان دادن و هم زدن شدید، نامیزه پیکرینگ آب / روغن (w/o) تثبیت شده با نانوذره های کیتوسان به دست آمد. سپس دو فاز برای مدت ۱۵ دقیقه همراه با هم زدن شدید مخلوط شدند تا نامیزه پیکرینگ تشکیل شود. پس از اکسیژن زدایی نامیزه به دست آمده (در مدت ۲۰ دقیقه)، ظرف بسیارش مهر و موم شد و در حمام  $60^\circ C$  به مدت ۲۴ ساعت همراه با هم زدن پیوسته قرار گرفت. پس از گذشت زمان لازم، بسیار از ظرف خارج و ۱۲ ساعت در آن خلأ در دمای  $60^\circ C$  قرار داده شد. بسیار در هاون ویژه، خرد و واکنشگرهای واکنش نداده با ۱۰۰ میلی لیتر محلول متانول-آب (به نسبت ۴ به ۱) شسته شدند. در مرحله

$70^\circ C$  به مدت ۶ ساعت بازروانی شد و سپس، با دستگاه تبخیرکننده چرخان رسوب سبزرنگ به دست آمده تحت خلأ به طور کامل خشک شد.

### تهیه نانوذره مغناطیسی $Fe_3O_4$ آب گریز

۱/۳۳ گرم از کلرید آهن (III) ۶ آب و ۰/۶ گرم از کلرید آهن (II) ۴ آب در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر حل و سپس به مدت ۵ دقیقه در حمام آب داغ  $90^\circ C$  قرار داده شد. واکنش، تحت گاز نیتروژن، برای اکسیژن زدایی قرار گرفت. به این مخلوط، ۱۰ میلی لیتر آمونیم هیدروکسید ( $NH_4OH$ ) افزوده شد تا رنگ رسوب از سیاه به نارنجی تغییر پیدا کند. سپس، مخلوط واکنش به مدت ۵ دقیقه تحت فراصوت قرار گرفت. رسوب سیاه رنگ به دست آمده با آهن ربا از محلول جدا و دومرتبه با آب یون زدوده و یک مرتبه با اتانول شسته شد. ۴۰ میلی لیتر اولئیک اسید و اتانول به نسبت ۳:۱ تهیه و نانوذره های  $Fe_3O_4$  به دست آمده به آن افزوده شد. واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای  $50^\circ C$  به هم زده شد. ذره های به دست آمده با آهن ربا جمع آوری و ۶ بار با اتانول شسته و در دمای  $40^\circ C$  درجه خشک شد [۴۱]. بدین ترتیب نانوذره های  $Fe_3O_4$  هیدروفوبیک اصلاح شده ( $Fe_3O_4@OA$ ) به عنوان حامل مغناطیس در مراحل بعدی به کار گرفته شد [۳۲ و ۴۲].

### تهیه محلول نانوذرات کلئیدی کیتوسان

نانوذره های کلئیدی کیتوسان با تنظیم pH به دست آمدند. روش معمول به این صورت است [۴۳]: ۰/۲ گرم استیک اسید به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده و سپس ۰/۲ گرم کیتوسان به محلول مذکور در pH حدود ۴/۲ همراه با هم زدن پیوسته افزوده شد. محلول پیش از هر استفاده صاف و با افزایش KOH (۰/۱ مولار) شیری رنگ می شد. سپس، pH محلول بر روی ۷/۲ تنظیم و به این ترتیب نانوذره های کیتوسان در محلول متفرق و به منظور تثبیت نامیزه پیکرینگ در مراحل بعدی استفاده شد.



که در آن، R بازیابی فلز،  $C_0$  و  $C_t$  غلظت‌های اولیه و ثانویه برحسب ppm، در زمان t است.

#### آماده‌سازی نمونه‌های حقیقی

برای بررسی قابلیت روش، تجزیه نمونه‌های حقیقی شامل چهار نوع ماهی تون، قزل‌آلا، حلوا و تیلایپا انجام گرفت. برای انجام عمل هضم نمونه‌ها، ۳۰۰ میلی‌گرم از هر نمونه توزین و با نیتریک اسید ۶۵٪، آب یون‌زدوده و هیدروژن پراکسید ۳۰٪، در نسبت حجمی ۱:۳:۲ میلی‌لیتر مخلوط شد. نمونه‌های حل شده طی برنامه زمانی معینی در کوره قرار داده شد. نمونه‌ها ۵ دقیقه در دمای  $C 140^\circ$ ، ۸ دقیقه در دمای  $C 160^\circ$  و ۳ دقیقه در دمای  $C 180^\circ$  قرار داده شدند. نمونه‌ها پس از سرد شدن با ۷ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده رقیق و به بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری منتقل و سپس با کاغذ صافی (واتمن ۴۲) صاف شدند. این فرایند در مورد هر سه نمونه ماهی به‌طور جداگانه انجام و محلول به‌دست آمده برای تجزیه به‌کار گرفته شد.

#### بررسی جذب بسیار

بررسی جذب سطحی بسیار شامل به‌دست‌آوردن مقادیر بهینه عامل‌های مؤثر بر جذب و مطالعه هم‌دما تعادلی، ترمودینامیک و سینتیک جذب سطحی است. عامل‌های تجزیه مانند pH محلول، زمان تماس و مقدار جاذب با طرح باکس-بنکن به‌صورت چندمتغیره و دما و غلظت اولیه به‌صورت جداگانه بررسی شدند.

#### نتیجه‌ها و بحث

##### بررسی‌های شناسایی

در شکل ۱، طیف FTIR مربوط به ۲-استیل بنزوفوران و ۲-استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون نشان داده شده است. وجود نوارهای مربوط به ارتعاش‌های کششی  $C=O$  در ناحیه  $1674\text{ cm}^{-1}$ ، کششی C-H گروه آروماتیک در ناحیه  $3032\text{ cm}^{-1}$  و کششی C-H گروه آلکیلی در ناحیه

پایانی، به‌منظور استخراج فلز از ساختار بسیار، ۱۰ گرم بسیار حاضر به مدت ۲۰ ساعت در ۵۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکلریک اسید (۰/۵ مولار) تحت فراصوت قرارگرفت و با آهنربا جدا و در دمای  $C 60^\circ$  خشک شد.

بررسی استخراج فلز بسیار، به‌صورت مرحله‌ای و در بازه‌های زمانی ۲ ساعتی با بررسی طیف جذبی محلول اسید انجام شد. با استخراج قالب از ساختار بسیار، رنگ فرآورده از قهوه‌ای به زرد تغییر رنگ می‌دهد. همچنین، توزین بسیار یونی خارج‌شده از فلز، کاهش وزنی را نسبت به بسیار قالب‌یونی استخراج نشده نشان می‌دهد که مؤید عاری سازی فلز از ساختار بسیار است. در پایان، بسیار ۳ بار با آب یون‌زدوده برای رسیدن به pH خنثی شسته شد و سپس به کمک الک (Mesh:270) پودری با ذره‌های یکسان با اندازه کمتر از ۵۲ میکرون به‌دست آمد. برای بررسی کیفیت عملکرد بسیار قالب‌یونی مغناطیسی ( $MIIP^1$ ) و مقایسه نتیجه‌های عملکرد بسیار در جذب فلز نیکل (II)، بسیار قالب‌مغناطیسی بدون یون هدف ( $MNIP^2$ ) با همان روش و مراحل تهیه بسیار قالب‌یونی ساخته شد با این تفاوت که مرحله افزودن قالب (فلز-لیگاند) حذف شد.

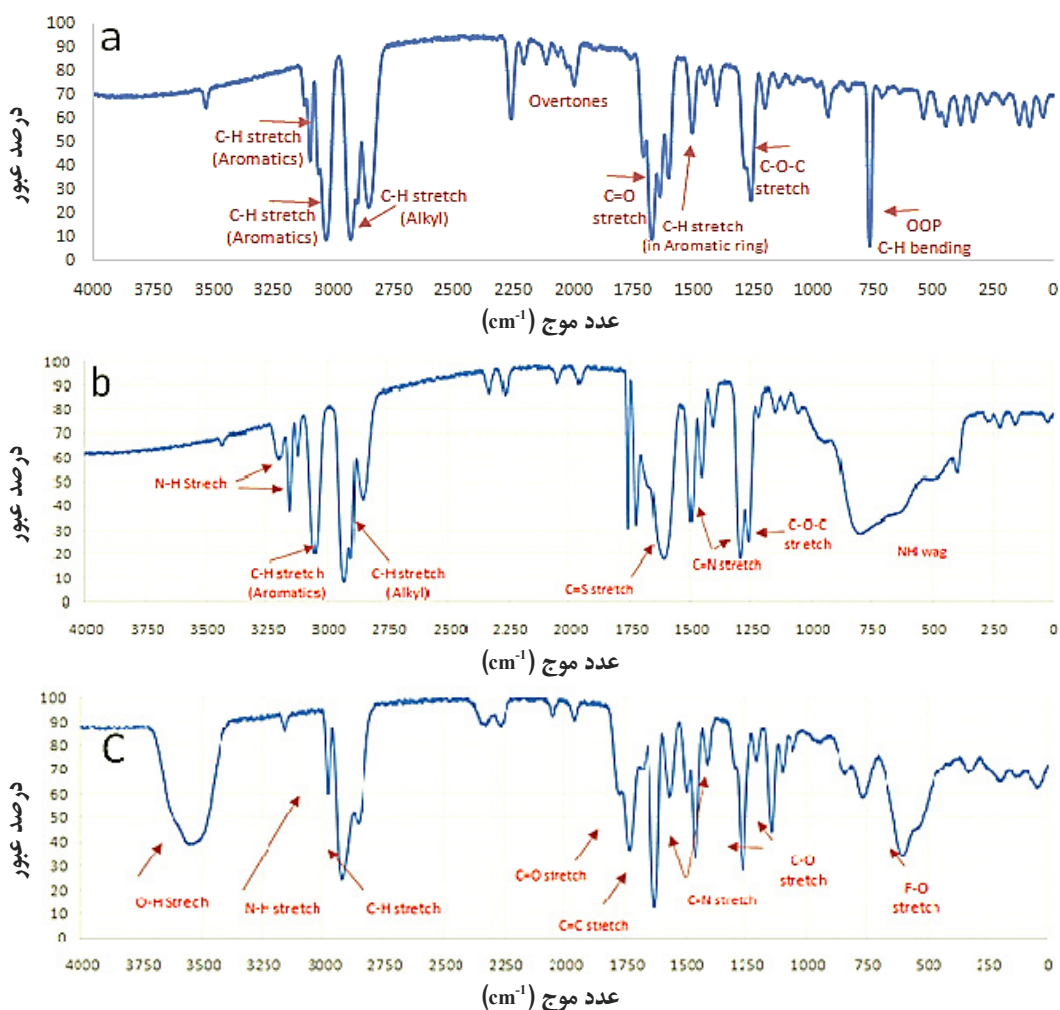
#### استخراج و پیش‌تغلیظ $Ni^{2+}$ با بسیار قالب‌یونی نامیزه‌ای

برای استخراج و پیش‌تغلیظ کردن یون نیکل، به ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۱۰ ppm از فلز نیکل با pH برابر با ۷/۷۸، مقدار ۷۸/۸۵ میلی‌گرم از بسیار قالب‌یونی نامیزه‌ای افزوده شد. درب ظرف بسته و مخلوط برای مدت ۴۶/۰۳ دقیقه، در دمای  $C 30^\circ$  تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس بسیار با آهنربا از محلول جدا و غلظت محلول با دستگاه جذب اتمی (سوخت استیلن- هوا، طول موج ۲۳۲ نانومتر) اندازه‌گیری شد. درصد بازیابی فلز نیکل با معادله ۱ به‌دست آمد.

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

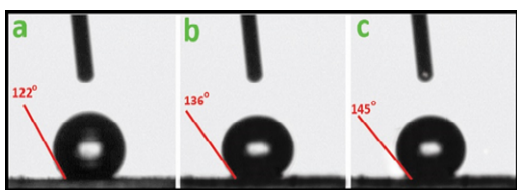
ترتیب در  $2900$  و  $3055$   $\text{cm}^{-1}$  ارتعاش کششی  $\text{C}=\text{S}$  در ناحیه  $1598$   $\text{cm}^{-1}$  و ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه  $\text{C}=\text{N}$  در ناحیه طیفی  $1497$  و  $1299$   $\text{cm}^{-1}$  تأییدکننده تهیه موفقیت‌آمیز ۲- استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون است.

$2930$   $\text{cm}^{-1}$  مؤید تشکیل ۲-استیل بنزوفوران است (شکل ۱- a). شکل ۱- b طیف FTIR ۲-استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون تهیه شده است. وجود نوار کششی آمین درجه ۲ در  $3148$  و دو نوار ضعیف در  $3360$  و  $3300$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی  $\text{N}-\text{H}$  آمین درجه ۱، نوارهای مربوط به ارتعاش‌های کششی  $\text{C}-\text{H}$  آلیفاتیک و آروماتیک به



شکل ۱ طیف‌های FTIR سنتز استیل بنزوفوران (a)، ۲- استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازید (b) و بسیار قالب یونی مغناطیسی (c)

آب بر نانوذره‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4@OA$ ، MNIP و MIIP را نشان می‌دهد. زاویه تماس  $145^\circ$  مربوط به نانوذره‌های آهن، نشان از آب‌گریزی و تشکیل لایه اولئیک اسید اطراف نانوذره‌های آهن دارد. بسپارش منجر به کاهش جزئی در ویژگی آب‌گریزی نانوجاذب می‌شوند. همان‌طور که در بخش b و c شکل ۲ مشاهده می‌شود، زاویه تماس ایستا MNIP و MIIP به ترتیب  $122^\circ$  و  $136^\circ$  است که نشان‌دهنده آب‌گریزی متوسط و قابل‌قبول بسیار است. این نتیجه می‌تواند به علت افزایش تکپار عاملی متاکریلیک اسید نسبت داده شود [۴۷].



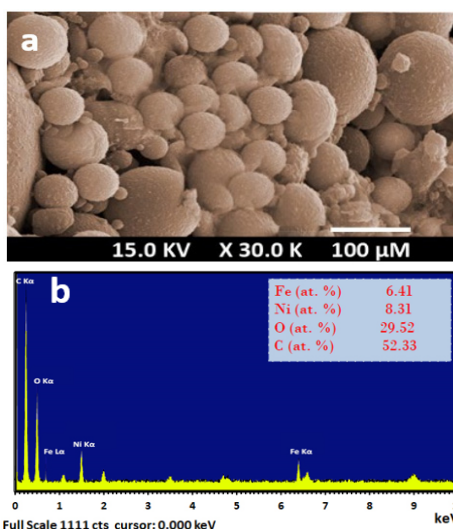
شکل ۲ بررسی زاویه تماس ایستا آب بر MNIPs (a)، MIIPs (b) و Hydrophobic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (c)

شکل ۳-a، تصویر SEM از بسپار قالب‌یونی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر دیده می‌شود ریزگویی‌های بسپار سطحی صاف و قطر به‌تقریب یکنواختی دارند. طیف پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) بسپار قالب‌یونی مغناطیسی MIIPها در شکل ۳-b نشان داده شده است. در این طیف، عناصر Fe، O، و C شناسایی شدند. پیک کوچک Fe نشان‌دهنده وجود  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به‌عنوان حامل مغناطیسی است. از طرفی درصد بالای C و O، تهیه موفق پوسته داخلی را تأیید می‌کند.

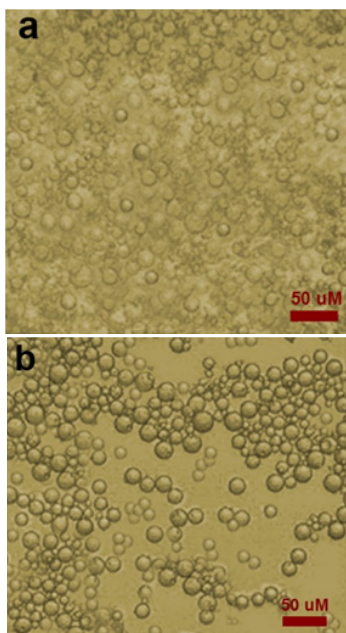
مطالعه طیف FTIR مربوط به جاذب شسته‌شده MIIP طبق شکل ۱-c تهیه صحیح بسپار را نشان می‌دهد. وجود نوار جذبی Fe-O در  $520\text{ cm}^{-1}$  حضور آهن در ترکیب بسپاری را تأیید می‌کند، ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن C-O مربوط به استرهای سیر شده EGDMA و MAA به‌صورت دو نوار جذبی در ناحیه‌های  $1266\text{ cm}^{-1}$  و  $1145\text{ cm}^{-1}$  و نوار جذبی در ناحیه  $1460\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی C-N نسبت داده می‌شود. نوار جذبی تیزی در ناحیه  $1730\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود که می‌تواند به ارتعاش کششی پیوند C=C ترکیب‌های EGDMA موجود در بسپار مربوط دانست که نشان‌دهنده این است که پیوندهای عرضی مولکول EGDMA در MIIP به‌طور  $100\%$  تشکیل نشده‌اند. حضور نوار به‌نسبت قوی در ناحیه  $1733\text{ cm}^{-1}$  به دلیل ارتعاش‌های کششی C=O در ترکیباتی همچون MAA، EGDMA و کیتوسان است. ارتعاش‌های کششی و نامتقارن گروه C-H هیدروکربن‌های سیر شده ( $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$ ) ترکیب‌های MAA، AIBN و کیتوسان به‌صورت پیکی در ناحیه  $2966\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. پیک متوسط در ناحیه  $2977\text{ cm}^{-1}$  نیز اثباتی بر حضور گروه N-H در بسپار است. نوار جذبی در ناحیه  $3566\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به ارتعاش‌های کششی گروه O-H نسبت داد که برهم‌کنش پیوند هیدروژنی درونی در ساختار بسپار را نشان می‌دهد [۴۴].

در دستگاه‌های دوفازی آب-روغن، یکی از روش‌های پرکاربرد برای حذف آلاینده‌های فلزی، جذب آن‌ها بر جاذب‌های جامد ریزگویی است. عملکرد بالای این سامانه‌ها در جذب آلاینده‌های فلزی به میزان آب‌گریزی جاذب و در نتیجه پایداری فاز متفرق‌شده در آب بستگی دارد [۴۵ و ۴۶]. تعیین زاویه تماس ایستا آب روشی مناسب برای ارزیابی مقدار آب‌گریزی نانوذره‌های جاذب است. این ویژگی می‌تواند برای نشان‌دادن پیوند ویژه یون هدف بر جاذب در محلول‌های دوفازی مفید باشد. شکل ۲، زاویه تماس ایستا

نتیجه‌های مذکور حاکی از آن است که نانوذره‌های آهن به‌طور موفقیت‌آمیزی به بسیار قالب‌یونی متصل شده است و بسیار به‌دست آمده می‌تواند به‌عنوان یک حامل مغناطیسی عمل کند، چون به اندازه کافی نیروی مغناطیسی برای جداسازی سریع از محلول دارد. همان‌طور که در شکل ۵-۵ نشان داده شده است MIIP پراکنده‌شده در محلول آبی در حضور یک میدان مغناطیسی خارجی سریع به دیواره ظرف می‌چسبد و در مدت حداکثر ۶۰ ثانیه، محلول به‌طور کامل شفاف می‌شود.



شکل ۳ تصویر SEM (a) و طیف EDX (b) از بسیار قالب‌یونی مغناطیسی



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ نوری از نامیزه پیکرینگ (a) و بسیار قالب مولکولی سنتز شده در محلول آبی (b)

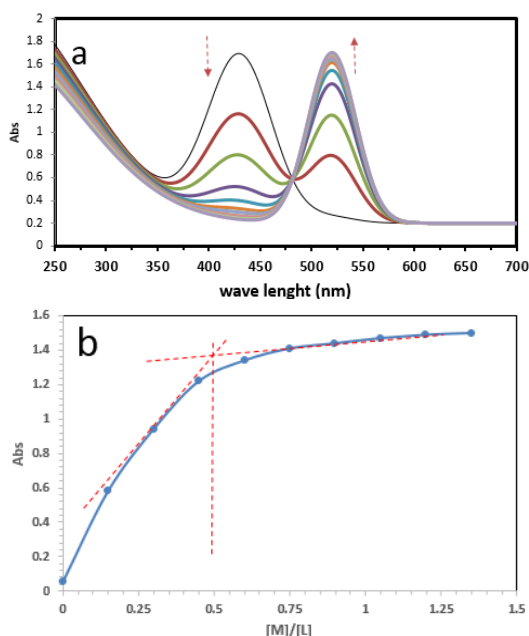
هم‌دمای جذب - واجذب نیتروژن (BET) مربوط به بسیارهای MIIP و MNIP نیز بررسی شدند. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود نتیجه‌ها نشان از وجود هم‌دمای نوع IV در دامنه فشار نسبی ۰ الی ۱ دارد. مساحت سطح و مجموع حجم حفره‌ها و میانگین قطر حفره‌ها برای بسیار

ریزنکار نوری از محلول نامیزه پیکرینگ و محلول نامیزه‌ای MIIP در شکل ۴ نشان داده شده است. ذره‌های آب‌دوست کیتوسان، ذراتی با میانگین قطر ۴۸ میکرونی در محلول نامیزه پیکرینگ تشکیل داده‌اند (شکل ۴-۴). پس از اسپارش گرمایی ریزگویی‌های MIIP با اندازه یکنواخت مشاهده می‌شود و قطر میانگین این گوی‌ها، مشابه اندازه ذره‌های نامیزه پیکرینگ است (شکل ۴-۴). این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که نامیزه پیکرینگ به حد لازم و کافی پایدار است و فرایند اسپارش، خشک کردن، خرد کردن و الک کردن تغییری در اندازه ذره‌ها ایجاد نکرده است.

نمودار پسماند مغناطیسی  $Fe_3O_4@OA$  و MIIP (شکل ۵) با دستگاه مغناطیس سنج (VSM) تعیین شد. حجم اشباع مغناطیسی برای  $Fe_3O_4@OA$  و MIIP برحسب  $emu/g$  به ترتیب ۱۵ و ۸۲ است. این نتیجه‌ها از یک طرف نشان می‌دهد، ویژگی مغناطیسی نانوذره‌های آهن با نانوسپار قالب پوشش داده شده است. از طرف دیگر، باوجود حجم کم مغناطیس پسماند (Mr) و مغناطیس‌زدایی (Hc)، نمونه‌های تهیه‌شده در دمای اتاق بازهم ویژگی مغناطیسی دارند.

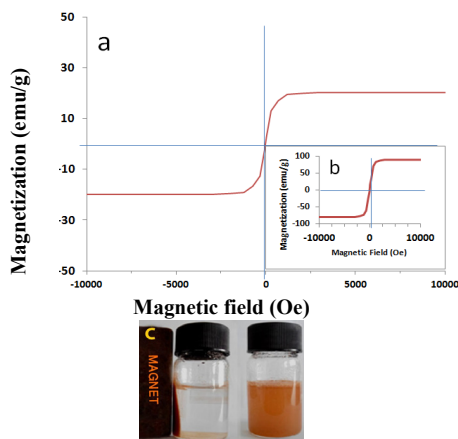
بررسی نسبت کمپلکس نیکل - لیگاند

مطالعه‌های کمپلکس‌سنجی معمول بین فلز و لیگاند با تیتراژ کردن طیف‌سنجی و به روش محاسبه نسبت مولی انجام می‌گیرد. بررسی برهم‌کنش استوکیومتری لیگاند ۲-استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون با یون نیکل (II) در حلال اتانول انجام شد. شدت جذب کمپلکس ( $\lambda_{max} = 430nm$ ) به‌عنوان تابعی از نسبت مولی لیگاند/فلز در طول تیتراژ کردن محلول لیگاند ( $1 \times 10^{-3} M$ ) با محلول یون  $Ni^{2+}$  ( $1 \times 10^{-3} M$ ) در دمای  $25^\circ C$  مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، نمودار نسبت مولی، نقطه عطفی در نسبت  $[Ni^{2+}]/[Ligand]$  (حدود ۰/۵) دارد که برهم‌کنش قوی و تشکیل کمپلکس فلز با لیگاند به نسبت ۱ به ۲ ( $ML_2$ ) را اثبات می‌کند.

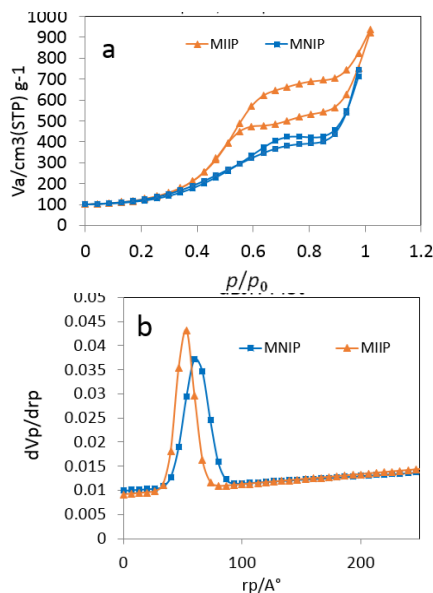


شکل ۷ طیف UV-Vis تیتراژ کردن کمپلکس‌سنجی لیگاند ۲-استیل‌بنزوفوران تیوسمی کاربازون با نیکل (a) و نمودار نسبت مولی ( $\lambda_{max} = 580$ ) (b)

MIIP به ترتیب  $233 m^2/g$ ،  $0.444 cm^3/g$  و  $6.43 nm$  است. درحالی‌که این مقادیر برای بسیار MNIP متناظر به ترتیب  $332 m^2/g$ ،  $0.512 cm^3/g$  و  $9.34 nm$  است.



شکل ۵ منحنی پسماند مغناطیسی مربوط به محلول MIIP (a) و محلول نانوذرات آهن (b) و محلول MIIP در حضور و بدون حضور میدان مغناطیسی خارجی (c)



شکل ۶ بررسی جذب - واجذب نیتروژن بر MIIP و MNIP. نمودار BET (a) و نمودار BJH (b)

محاسبه pH نقطه بار صفر

جدول ۱ ترتیب آزمایش‌های طراحی شده برای سه عامل در سه سطح به همراه پاسخ

ترتیب آزمایش	مقدار جاذب (A) (میلی گرم)	pH (B)	زمان فراصوت (C) (دقیقه)	درصد بازیابی Ni
۱	۶۰	۹	۵۵	۸۷٫۸
۲	۶۰	۷	۳۰	۹۳٫۸
۳	۶۰	۷	۳۰	۸۸٫۴
۴	۲۰	۷	۵	۴۰٫۶
۵	۱۰۰	۵	۳۰	۶۲٫۰
۶	۶۰	۵	۵۵	۷۰٫۳
۷	۱۰۰	۷	۵۵	۹۱٫۸
۸	۶۰	۹	۵	۶۰٫۵
۹	۶۰	۷	۳۰	۹۲٫۲
۱۰	۲۰	۵	۳۰	۴۵٫۶
۱۱	۲۰	۷	۵۵	۷۳٫۴
۱۲	۶۰	۷	۳۰	۸۸٫۴
۱۳	۶۰	۵	۵	۳۱٫۲
۱۴	۲۰	۹	۳۰	۶۱٫۲
۱۵	۶۰	۷	۳۰	۸۶٫۳
۱۶	۱۰۰	۷	۵	۵۸٫۷
۱۷	۱۰۰	۹	۳۰	۸۹٫۶

به دلیل عملکرد دوخصلتی<sup>۱</sup> گروه‌های هیدروکسیل بر سطح و برهم‌کنش آن‌ها با گونه‌های الکتروایستا، سطح جاذب در pHهای متفاوت بار متفاوتی خواهد داشت. بنابراین، لزوم اندازه‌گیری pH نقطه بار صفر ضروری است. pH<sub>pzc</sub> نقطه‌ای است که سطح جاذب از نظر ایستابرقی<sup>۲</sup> خنثی است و در pHهای بالاتر بار منفی و مقادیر پایین‌تر بار مثبت خواهند داشت. با آگاهی از بار سطحی جاذب می‌توان رفتار جاذبه یا دافعه ایستابرقی بسیار را توجیه کرد [۴۸]. به‌منظور اندازه‌گیری مقدار pH<sub>pzc</sub>، ۵۰ میلی‌گرم از جاذب درون ۳۰ میلی‌لیتر محلول گاززدایی‌شده کلرید پتاسیم (۰/۵ مولار) با pHهای متفاوت (pH<sub>0</sub>) ریخته و پس از ۱۵ ساعت هم‌زدن ملایم، pH نهایی (pH<sub>1</sub>) اندازه‌گیری شد. با رسم نمودار تفاوت pH اولیه و نهایی برحسب pH اولیه نقطه pH<sub>pzc</sub> برابر با ۶/۹ محاسبه شد.

طراحی آزمایش سطح پاسخ

طراحی باکس-بنکن (BBD) از قدرتمندترین ابزارهای طراحی آزمایش است که در آن سه سطح از هر فاکتور برای طرح مجموعه‌ای از عملیات پیشنهادی استفاده می‌شود. در این طرح، نقاط تجربی در مرکز (نقاط مرکزی) و در وسط لبه‌های باکس گنجانده شده‌اند [۴۹]. برپایه مدل و با سه عامل اصلی در سه سطح (سطوح پایین، متوسط و بالا)، ۱۷ آزمایش شامل ۱۲ آزمایش فاکتوریل و ۵ تکرار در نقطه مرکزی انجام شد. سه عامل اصلی و تأثیرگذار در اندازه‌گیری نیکل با بسپارهای قالب‌یونی مغناطیسی شامل pH (در سه سطح ۳، ۶ و ۹)، مقدار وزنی بسپار (در سه سطح ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم) و زمان فراصوت (در سه سطح ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه) بود. جدول کامل آزمایش‌های به همراه پاسخ هر آزمایش در جدول ۱ ارائه شده است.

طراحی آزمایش با نرم‌افزار Design-Expert (نسخه ۷.۰.۰، Stat-Ease، Inc) انجام شد. برای حذف خطای سامانمند، نرم‌افزار آزمایش‌ها را در یک ترتیب بی‌نظم و تصادفی ارائه می‌دهد. با به‌کارگیری تحلیل وایزش برای داده‌های آزمایش، نتیجه‌های BBD با معادله چندجمله‌ای مناسب محاسبه می‌شود. در انتخاب معادله، در اصل رابطه ریاضی که توانایی مدل کردن نقاط تجربی و پیش‌بینی نقاط دیگر را به بهترین وجه داشته باشد، انتخاب می‌شود. با توجه ارزیابی مدل‌ها که بر بیشینه  $R^2$ ،  $R^2$  تنظیم شده و  $R^2$  پیش‌بینی متمرکز شده است، مدل چندجمله‌ای درجه دوم انتخاب شد.

1. Amphoteric

2. Electrostatic

تجزیه و تحلیل وردایی

ارایه شده است. در مدل درجه دوم، مقدار F برابر با ۸۸/۳ (مقدار  $P > 0.0001$ ) مؤید معنی دار بودن مدل است. مقدار F خطای عدم برازش در تحلیل واریانس برابر با ۱/۴۳ (۰/۳۸۰۶) : مقدار P) نشان می‌دهد که خطای عدم برازش نسبت به خطای خالص قابل توجه نیست. تابع پاسخ با ضرایب تعیین شده برای بازیابی نیکل (II) در شرایط فاکتورهای کد شده با معادله ۲ ارایه شده است.

$$\text{Ni}^{2+} = 16.55 C + 11.24 B + 10.16 A + 89.86 - 10.77 A^2 - 14.43 B^2 - 12.91 C^2 \quad (2)$$

برپایه مقادیر F و جدول ANOVA، عوامل و داده‌های مربوط به دست‌آمده از معادله ۲ معنی دار است. آزمون‌های تشخیصی یکی از ابزارهای قدرتمند برای بررسی اعتبارسنجی مدل ارایه شده با مدل واقعی است.

تحلیل وردایی به اختصار ANOVA مجموعه‌ای از مدل‌های آماری است که به بررسی میانگین یا دقت در گروه‌ها و توابع وابسته به آن‌ها (مانند واریانس در یک گروه یا بین چند گروه) می‌پردازد به عبارت دیگر آزمون آماری آن‌ها به تحلیل وردایی‌ها و بررسی معنی‌داری عامل‌ها و برهم‌کنش‌های آن‌ها بر خود و دیگر عامل‌ها می‌پردازد. سپس با کمک روش پاسخ سطح (RSM)، مدل ارزیابی شده در سه بعد طراحی و برای یافتن بهترین شرایط برای فرایند آزمایشگاهی محاسبه می‌شود. آزمون F فشر در تجزیه و تحلیل ANOVA برای مقایسه واریانس مدل یا عوامل با واریانس باقی‌مانده (خطا) انجام می‌شود و مقادیر بزرگ‌تر F و کوچک‌تر P ترم‌های معنی‌دارتر مدل را نشان می‌دهد. تحلیل وردایی عامل‌های وایازش برای مدل درجه دوم در جدول ۲

جدول ۲ تحلیل وردایی تأثیر متغیرها و برهم‌کنش آن‌ها بر مقدار جذب یون نیکل

منبع	مجموع مربع‌ها	df	میانگین مربع	مقدار F	مقدار P	Prob > F
مدل	۶۳۳۰.۹۷	۶	۱۰۵۵.۱۶	۸۸.۳۳	< ۰/۰۰۰۱	با معنی
مقدار جاذب-A	۸۲۵.۰۶	۱	۸۲۵.۰۶	۶۹.۰۶	< ۰/۰۰۰۱	با معنی
pH-B	۱۰۱۰.۵۳	۱	۱۰۱۰.۵۳	۸۴.۵۹	< ۰/۰۰۰۱	با معنی
زمان فراصوت-C	۲۱۹۰.۶۵	۱	۲۱۹۰.۶۵	۱۸۳.۳۷	< ۰/۰۰۰۱	با معنی
A <sup>2</sup>	۴۸۸.۷۵	۱	۴۸۸.۷۵	۴۰.۹۱	< ۰/۰۰۰۱	با معنی
B <sup>2</sup>	۸۷۶.۴۰	۱	۸۷۶.۴۰	۷۳.۳۶	< ۰/۰۰۰۱	با معنی
C <sup>2</sup>	۷۰۱.۲۴	۱	۷۰۱.۲۴	۵۸.۷۰	< ۰/۰۰۰۱	با معنی
باقی‌مانده	۱۱۹.۴۶	۱۰	۱۱.۹۵			
عدم برازش	۸۱.۴۴	۶	۱۳.۵۷	۱.۴۳	۰.۳۸۰۶	بی‌معنی
خطای خالص	۳۸.۰۲	۴	۹.۵۰			
کل	۶۴۵۰.۴۴	۱۶				

روش سطح پاسخ

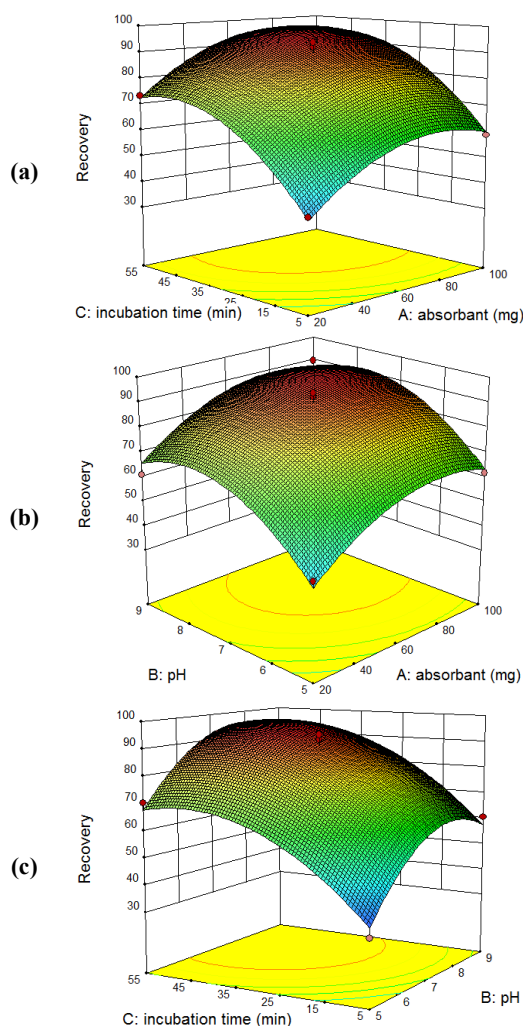
روش سطح پاسخ توسعه داده شده است. این روش برپایه معادله مدل پیشنهاد شده، طراحی شده است. نمودارهای سطح پاسخ سه‌بعدی برای بازیابی نیکل بر حسب زمان فراصوت، pH و مقدار وزنی بسپار در شکل ۸ نشان داده شده است.

روش سطح پاسخ (RSM) با داده‌های ورودی، ارتباط گرافیکی بین پاسخ‌ها و متغیرها را ارایه می‌دهد و تجزیه و تحلیل رگرسیون چندگانه را مقدور می‌سازد [۵۰]. برای تجسم گرافیکی اثرات متقابل عامل‌های معنی‌دار بر یکدیگر،

توصیف شد، pHpzc بسیار MIIP برابر با ۶٫۹ است. بنابراین، در pHهای پایین‌تر از ۶٫۹ سطح بسیار مثبت است. در pHهای بالاتر از ۶٫۹ به دلیل سطح باردار منفی بسیار، جذب ایستابرقی فلز بر سطح افزایش می‌یابد. از سویی دیگر، در محلول‌های قلیایی، یون  $\text{OH}^-$  می‌تواند با یون‌های نیکل (II)، به‌ویژه در سطوح pH بالا رسوب دهد. بنابراین، درصد بازیابی نیکل II با افزایش pH تا حدود ۷٫۷ افزایش نشان می‌دهد و سپس با افزایش بیشتر pH، بازیابی، روندی کاهشی در پیش می‌گیرد. برای بهینه‌سازی زمان موردنیاز برای جذب یون هدف با بسیار قالب‌یونی مغناطیسی، اثر زمان فراصوت بررسی شد (شکل‌های ۸-b و ۸-c). همان‌طور که در نمودارهای سه‌بعدی پاسخ سطح مشاهده می‌شود، به‌تقریب تمام یون‌های نیکل پس از حدود ۴۵ دقیقه فراصوت جذب می‌شوند. زمان تماس طولانی‌تر برای افزایش بهره‌وری جذب تا زمانی مطلوب است که جذب تعادل برقرار شود.

#### انتخاب نوع، حجم و غلظت حلال شوینده

با توجه به بازجذب فلزها از ساختار بسیار قالب‌یونی در محیط‌های اسیدی، جستجوی حلال شوینده در دامنه اسیدها انجام گرفت. برای جلوگیری از اتلاف جذب از هیدروکلریدریک اسید استفاده نشد زیرا این اسید می‌تواند نانوذره‌های آهن را در خود حل کند. بنابراین، احتمال بازجذب نیکل در محیط اسیدی با نیتریک اسید و استیک اسید مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین، برخی حلال‌های آلی مانند اتانول، اتانول-نیتریک اسید و استون برای بررسی احتمال بازجذب بیشتر نیکل از بسیار در محیط آلی، به‌کارگرفته‌شد. برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده در شکل ۹-a، نیتریک اسید به‌عنوان بهترین حلال انتخاب شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بالاترین جذب فلز نیکل مربوط به نیتریک اسید است. اثر غلظت و حجم حلال شوینده نیز به‌عنوان عامل‌های تأثیرگذار در روش، بررسی شد. غلظت شوینده از ۰٫۱ مولار تا ۱٫۵ مولار نیتریک اسید انتخاب و در نهایت



شکل ۸ نمودار پاسخ سطح سه بعدی بررسی تأثیر دو عامل نسبت به درصد بازیابی نیکل، عامل سوم در سطح مرکزی نگاه داشته شده است. مقدار جذب و زمان فراصوت (a)، مقدار جذب و pH محیط واکنش (b) و pH محیط واکنش و زمان فراصوت (c)

شکل ۸-a، سطح پاسخ مقدار بسیار و زمان فراصوت را بر میزان بازیابی نشان می‌دهد. همان‌طور که از تصاویر سه‌بعدی دیده می‌شود، مقدار pH نقش مهمی در فرایند جذب یون نیکل (II) ایفا می‌کند. در محلول اسیدی  $\text{H}^+$  می‌تواند محل‌های پیوند را پروتونه کند، همان‌طور که در بالا



بهینه‌سازی با توابع مطلوب

بهینه‌سازی عددی با نرم‌افزار آماری برای یافتن نقطه ویژه‌ای که بیشینه تابع مطلوبیت (بازیابی‌های بین ۹۵ تا ۱۰۰٪) را شناسایی کند، انجام شد. تابع مطلوبیت عددی بین ۱ (بازیابی ۱۰۰٪ که به معنی بیشینه مطلوبیت) تا ۰ (بازیابی ۰٪ که شرایط نامطلوب یا کمینه کاربرد را نشان می‌دهد) است. هدف بهینه‌سازی، یافتن شرایطی برای pH، مقدار وزنی بسیار و مقدار زمان فراصوت است که در آن عملکرد مطلوبیت و درصد بازیابی نیکل بیشینه شود. رخ‌نماهای مطلوبیت پاسخ‌ها شامل تعیین بازده جذب برای هر متغیر وابسته (بازیابی استخراج) با اختصاص ارزش‌های پیش‌بینی شده است. برپایه داده‌های بازیابی برحسب سه متغیر و نمایش تابع مطلوبیت، بیشینه درصد بازیابی نیکل (۹۹٫۷۴٪ و مطلوبیت ۰٫۹۹۶) در شرایط pH برابر با ۷٫۷۸، زمان فراصوت برابر با ۴۶ دقیقه و مقدار وزنی بسیار مصرفی برابر با ۷۸٫۸۵ میلی‌گرم، به‌دست آمد.

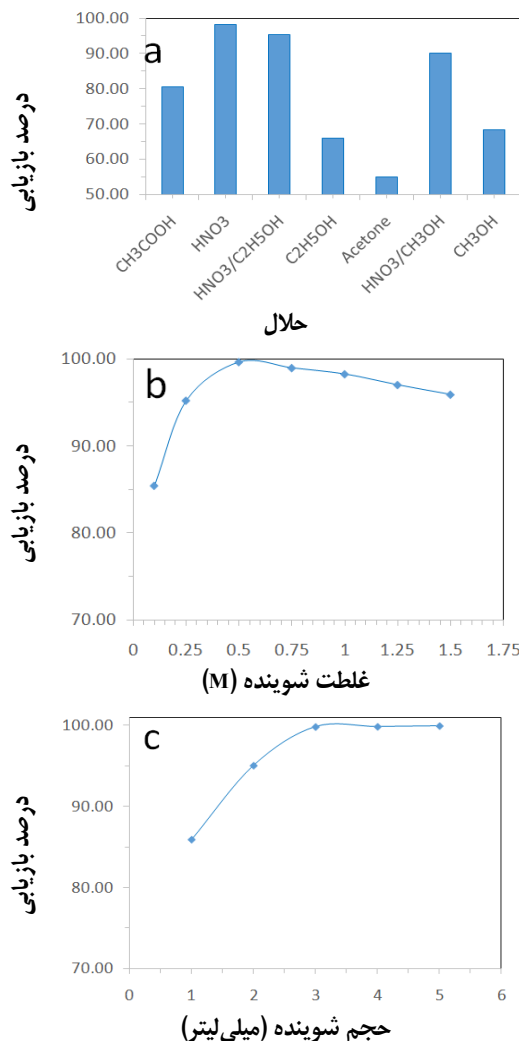
مطالعه ظرفیت جذب و ویژگی‌های پیوند

توانایی تشخیص نیکل با بسپارهای MIIP و MNIP با هم‌دماهای متفاوت بررسی شد. به منظور مطالعه رفتار جذب سطحی بسپارها در سامانه ناپیوسته، ۷۸٫۸۵ میلی‌گرم از هر کدام بسپارهای تهیه‌شده در pH برابر با ۷٫۷۸ به مدت ۴۶ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس، بسپار با میدان مغناطیسی خارجی از محلول جدا و ظرفیت جذب برحسب میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد. ظرفیت جذب فلز نیکل با معادله ۳ به‌دست آمد.

$$Q_t = \frac{1000(C_0 - C_t)V}{W} \quad (3)$$

در این معادله،  $Q_t$  مقدار فلز جذب‌شده برحسب میکروگرم بر گرم،  $C_0$  و  $C_t$  برحسب ppm، غلظت‌های اولیه و ثانویه در زمان  $t$ ،  $V$  برحسب لیتر، حجم محلول و  $W$  جرم جاذب مصرفی برحسب میلی‌گرم است.

بیشینه بازیابی نیکل در غلظت ۰٫۵ مولار به‌دست آمد (شکل ۹-b)، حجم نیتریک اسید لازم برای شستن کامل بسیار از نیکل از حجم ۱ تا ۵ میلی‌لیتر بررسی شد. حجم بهینه، ۳ میلی‌لیتر به‌دست آمد (شکل ۹-c).



شکل ۹ اثر نوع حلال شوینده (a)، اثر غلظت حلال شوینده (b) و اثر حجم حلال شوینده بر بازیابی نیکل (c) از بسپار MIIP در شرایط بهینه جذب

برحسب (mg/l) و b ثابت تعادل جذب سطحی است. همان طور که در شکل ۱۰-b نشان داده شده است، اگر نمودار

$$\frac{1}{q_e} \text{ برحسب } \frac{1}{C_e} \text{ رسم شود خطی مستقیم با شیب } \frac{1}{bQ_{\max}}$$

و عرض از مبدأ  $\frac{1}{Q_{\max}}$  به دست می‌آید که خطی بودن آن

نشان‌دهنده پیروی رفتار جذب سطحی بسپار از معادله لانگمویر است. مقدار  $R^2$  به دست آمده برپایه نمودار برای بسپار برابر ۰/۹۹۵ است که همبستگی قابل قبولی را بین مقدار تجربی و مقدار پیش‌بینی شده نشان می‌دهد. فاکتور قالب‌گیری ( $\alpha$ ) برپایه معادله ۵ محاسبه شد.

$$\alpha = \frac{Q_{(MIIP)}}{Q_{(MNIP)}} \quad (5)$$

عامل قالب‌گیری با معادله ۵، برابر با ۹/۰۲۶ به دست آمد که دلالت بر تمایز بالای ظرفیت جذب بین بسپارهای MIIP و MNIP دارد.

اثر دما بر بازده جذب سطحی بسپار نیز بررسی شد و عامل‌های ترمودینامیکی مانند آنتالپی ( $\Delta G^0$ )، آنتروپی ( $\Delta G^0$ ) و انرژی گیبس ( $\Delta G^0$ ) محاسبه شدند. مقدار مثبت  $\Delta G^0$  پیشنهاد می‌کند که جذب سطحی نیکل، از نظر ترمودینامیکی، روش پیوند نامطلوب در گستره ۲۷۷ الی ۳۰۳ کلوین است. مقدار منفی  $\Delta S^0$  ( $-2/58 \text{ kJmol}^{-1}$ ) نشان از کاهش بی‌نظمی در سطح مشترک فازها دارد. مقدار منفی  $\Delta H^0$  ( $-2/58 \text{ KJmol}^{-1}$ ) نیز بیانگر این است که جذب سطحی نیکل بر بسپار به صورت طبیعی گرمازا است.

نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌های این مرحله در شکل ۱۰ ارایه شده است. برپایه نمودار به دست آمده از شکل ۱۰-a، با افزایش غلظت نیکل در محلول، ظرفیت جذب با بسپارها در غلظت‌های پایین نیکل، افزایش و در غلظت‌های بالاتر به تقریب ثابت می‌شود. از رفتار بسپار این نتیجه به دست می‌آید که مکان‌های پیوندی در بسپار یکسان نیستند و دو نوع مکان پیوندی با تمایل‌های بالا و پایین در جذب نیکل نقش دارند. مکان‌های با تمایل بالا را می‌توان به برهم‌کنش‌های ویژه بین قالب و تکپار عاملی در بسپار مربوط دانست. مکان‌های با تمایل پایین مربوط به پیوندهای ناویژه به دلیل پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش‌های ایستابرقی و نیروهای واندروالسی بین قالب و گروه‌های عاملی در بسپار است. در غلظت‌های پایین (کمتر از ۲۰۰ ppm) محل‌های پیوندهای ویژه هنوز سیر نشده‌اند، ولی در غلظت‌های بالاتر (بالاتر از ۲۰۰ ppm) به دلیل سیرشدن و اشغال کامل مکان‌های ویژه، مقدار جذب نیکل با بسپار کاهش و در نهایت ثابت می‌شود. بیشینه ظرفیت جذب نیکل با MIIP، برابر با ۱۲/۹۸ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد که به طور چشمگیری بیشتر از ظرفیت جذب با MNIP (۱/۴۳ میلی‌گرم بر گرم) است که نشان‌دهنده ظرفیت جذب بالا و قابل قبول MIIP نسبت به MNIP در جذب فلز نیکل است.

هم‌دما جذب سطحی، کسری از مولکول‌های جاذب که بین فاز مایع و جامد در تعادل توزیع شده‌اند را توصیف می‌کند. آزمایش‌های جذب سطحی به صورت ایستا و ناپیوسته انجام شدند و هم‌دما لانگمویر ناهمگن برای ارزیابی رفتار سینتیکی جذب نیکل تبا بسپارها بررسی شد. معادله لانگمویر به طور ساده با معادله ۴ بیان می‌شود.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{bQ_{\max} C_e} \quad (4)$$

که در آن،  $q_e$  مقدار جذب نیکل برحسب (mg/g)،  $Q_{\max}$  بیشینه ظرفیت جذب برحسب (mg/g)،  $C_e$  غلظت تعادل

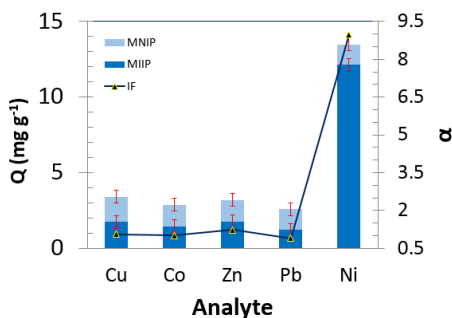
به کار گرفته شود. ضریب توزیع ( $K_d$ ) و ضریب گزینش پذیری ( $K$ ) و ضریب گزینش پذیری نسبی ( $K'$ ) نیکل در برابر سرب، روی، کبالت و مس با داده‌های تعادلی برپایه معادله‌های ۴ تا ۶ به دست آمد.

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (۶)$$

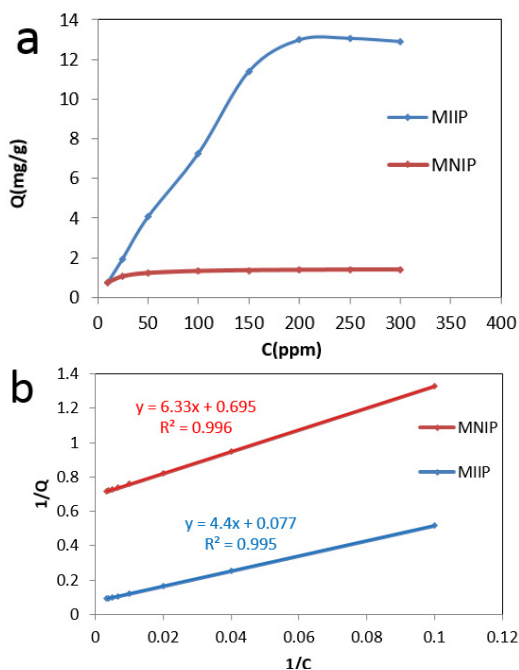
$$K = \frac{K_d(Ni)}{K_d(X)} \quad (۷)$$

$$K' = \frac{K_{MIIP}}{K_{MNIP}} \quad (۸)$$

ظرفیت جذب برای بسیار قالب‌یونی مغناطیسی به طور چشمگیری بیشتر از جاذب بدون قالب متناظر به دست آمده است. این رفتار را می‌توان به دلیل وجود مکان‌های ویژه یون نیکل در ساختار بسیار دانست. لازم به ذکر است همان‌طور که در بخش‌های پیشین اشاره شد، جذب سطحی با بسیار MNIP به دلیل وجود مکان‌های غیراختصاصی در ساختار بسیار است و بنابراین، مقدار جذب برای همه یون‌ها کم‌وبیش یکسان است. از طرف دیگر، مکان‌های ویژه پذیرنده در MIIP از نظر شکل و ساختار، یکنواخت هستند. بنابراین، قابلیت پذیرش یون‌های دیگر با ابعاد متفاوت را ندارند.



شکل ۱۱ مقایسه ظرفیت‌های پیوند بسیارهای MIIP و MNIP و عامل قالب‌گیری برای نیکل و دیگر فلزهای سنگین در شرایط بهینه



شکل ۱۰ نمودارهای هم‌دما جذب سطحی نیکل بر بسیارهای MIIP و MNIP (a) و پیروی از مدل لانگمویر در رفتار جذب سطحی بسیارها (b) (دمای واکنش: ۲۵ درجه سانتیگراد، وزن بسیار: ۷۸/۸۵ میلی‌گرم، حجم محلول: ۱۰ میلی‌لیتر، pH: ۷/۷۸، زمان فراصوت: ۴۶ دقیقه)

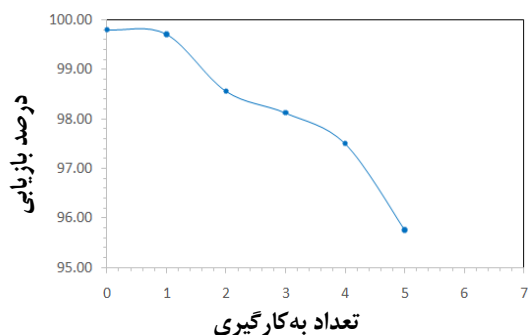
#### مطالعات گزینش‌پذیری

مقدار گزینش‌پذیری روش در جذب نیکل با بسیار قالب‌یونی مغناطیسی نسبت به دیگر فلزها بررسی شد. بدین منظور، ۷۸/۸ میلی‌گرم از بسیارهای MIIP و MNIP در معرض محلول حاوی نیکل-سرب، نیکل-روی، نیکل-کبالت و یا نیکل-مس با غلظت ۱۰ ppm در pH بهینه قرار گرفتند. پس از رسیدن به تعادل جذب، غلظت فلزها در محلول‌ها با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. با مقایسه عامل قالب‌گیری ( $\alpha$ ) بسیار MIIP در جذب نیکل نسبت به یون‌های دیگر (شکل ۱۱)، این نتیجه به دست می‌آید که بسیار MIIP تهیه شده می‌تواند به‌عنوان یک جاذب گزینش‌پذیر در جداسازی یون‌های نیکل (II) در حضور سایر کاتیون‌های فلزی

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

### بررسی قابلیت به کارگیری دوباره

قابلیت به کارگیری دوباره بسیار عامل بسیار مهمی برای تشخیص و جداسازی یون هدف با بسیار قالب یونی مغناطیسی در استفاده های پی در پی است. این عامل با بررسی ۵ چرخه جذب و واجذب پی در پی نیکل در شرایط بهینه انجام شد. ظرفیت جذب بسیار قالب یونی مغناطیسی در محلول نیکل تعیین و سپس بسیار جاذب با میدان مغناطیسی خارجی جمع آوری و پس از شستشو و خارج کردن نیکل از آن با حلال شستشو (نیتریک اسید ۰/۵ مولار)، دوباره برای جذب در چرخه بعدی استفاده شد. با توجه به شکل ۱۲، تغییر چشمگیری در عملکرد جاذب تا ۴ چرخه اول مشاهده نمی شود.



شکل ۱۲ نمودار قابلیت به کارگیری دوباره بسیار قالب یونی در سیکل های جذب و بازجذب پی در پی در شرایط بهینه با مقایسه نتیجه های به دست آمده، در چرخه پنجم جذب/واجذب، بازبازی نیکل تنها ۴/۰۵٪ کاهش یافت. انحراف استاندارد بسیار در هر نقطه کمتر از ۲/۴۵ است. این نتیجه ها حاکی از تکرارپذیری و قابلیت استفاده دوباره بسیار دارد.

### عامل های واسنجی و آماری

تحت شرایط بهینه، دامنه دینامیکی روش، از غلظت ppm ۰/۱۰ الی ۷۰ گزارش شد. ضریب همبستگی  $R^2$  بزرگتر از ۰/۹۹۸ و معادله خط به صورت

$Y=0.0338X+0.0163$  به دست آمد. در این معادله  $Y$  مجذب و  $X$  غلظت نیکل برحسب ppm است. حد تشخیص به صورت  $LOD=3Sb/m$  بیان می شود (که در آن  $LOD$ ،  $Sb$  و  $m$  به ترتیب حد تشخیص، انحراف استاندارد شاهد و شیب نمودار واسنجی است). حد تشخیص روش با توجه به این معادله،  $0.004$  ppm گزارش شد. انحراف استاندارد نسبی روش ۳/۲۱٪ برای محلول ppm ۵ نیکل ( $n=5$ ) نشان دهنده دقت قابل قبول روش مطرح شده است. عامل پیش تغلیظ (PF) به صورت نسبت غلظت نهایی در حلال شستشو و غلظت در محلول اصلی گزارش می شود. بدین منظور ۶ نمونه تکراری تحت شرایط بهینه انتخاب و مقدار عامل پیش تغلیظ روش، برابر با ۹۸ به دست آمد.

### تعیین نیکل در نمونه های متفاوت ماهی

به منظور به کارگیری روش نامیزه پیکرینگ در تجزیه نیکل نمونه های حقیقی، چهار نوع ماهی (ماهی حلوا، تن، قزل آلا و تیلاپیا) انتخاب شد. برپایه آنچه در بخش های پیشین گفته شد نمونه های ماهی، هضم و آماده سازی شدند. سپس با صافی سلولزی ۰/۴۵ میکرونی صاف و pH محلول با HCl یا NaOH بر ۷/۸ تنظیم شد. ۷۸ میلی گرم بسیار قالب یونی مغناطیسی به محلول نمونه افزوده و به مدت ۴۶ دقیقه در برابر امواج فراصوت قرار گرفتند. نتیجه های بازبازی با سه بار تکرار هر آزمون در جدول ۳ ارائه شده است. دقت درون روز و بین روز با افزودن مقادیر معین از فلز نیکل در سه سطح کم، متوسط و زیاد (۰/۰۰۰، ۰/۵۰۰۰ و ppm ۱/۰۰۰) محاسبه شد. انحراف استاندارد نسبی آزمون درون روز و بین روز به ترتیب از گستره ۲/۲۲۰ الی ۳/۷۶۴ و ۲/۳۰۰ الی ۴/۷۷۶ گزارش شده است.

جدول ۳ نتیجه‌های تجزیه درون روز و بین روز یون نیکل در نمونه‌های ماهی در شرایط بهینه

نمونه	مقدار افزوده شده (mg ml <sup>-1</sup> )	دقت درون روز			دقت بین روز		
		گزارش شده* (mg ml <sup>-1</sup> )	RSD (%)	درصد بازیابی	گزارش شده (mg ml <sup>-1</sup> )	RSD (%)	درصد بازیابی
حلوا	۰/۰۰۰	N.D.**	۳/۱۳۱	---	۲/۳۰۰	---	
	۰/۵۰۰	۰/۵۰۱	۳/۴۸۱	۱۰۰/۲۰۰	۳/۵۱۰	۱۰۳/۰۰۰	
	۱/۰۰۰	۱/۰۱۱	۲/۲۲۰	۱۰۱/۱۰۰	۲/۷۷۰	۱۰۲/۱۰۰	
قزل‌آلا	۰/۰۰۰	N.D.**	۳/۱۳۱	---	۲/۳۰۰	---	
	۰/۵۰۰	۰/۵۰۱	۳/۴۸۱	۱۰۰/۲۰۰	۳/۵۱۰	۱۰۳/۰۰۰	
	۱/۰۰۰	۱/۰۱۱	۲/۲۲۰	۱۰۱/۱۰۰	۲/۷۷۰	۱۰۲/۱۰۰	
تن	۰/۰۰۰	۰/۰۰۵	۳/۳۰۰	---	۳/۶۲۰	---	
	۰/۵۰۰	۰/۵۱۵	۳/۱۰۰	۱۰۲/۰۰۰	۳/۱۰۰	۱۰۳/۲۰۰	
	۱/۰۰۰	۱/۰۰۵	۳/۷۶۴	۱۰۰/۰۰۰	۴/۷۷۶	۹۹/۸۰۰	
تیلابیا	۰/۰۰۰	N.D.**	۳/۱۳۱	---	۲/۳۰۰	---	
	۰/۵۰۰	۰/۴۰۱	۳/۴۸۱	۸۰/۲۰۰	۳/۵۱۰	۸۵/۰۰۰	
	۱/۰۰۰	۱/۰۲۱	۲/۲۲۰	۱۰۲/۱۰۰	۲/۷۷۰	۱۰۳/۱۰۰	

\* مقادیر گزارش شده، میانگین ۵ آزمون هستند.

\*\* تشخیص داده نشد.

## نتیجه گیری

روش، افزون بر نوآوری، پیوند به سطح مشترک آب-روغن را تسهیل می‌کند و تشکیل نامیزه پیکرینگ اصلاح شده و پایدار بدون سطح‌فعال‌ها را ممکن می‌سازد. مطالعه ساختار بسیار در دو حالت نامیزه‌ای و جامد به ترتیب با ریزنگارهای نوری و میکروسکوپ الکترونی پویشی مؤید ساختار کروی، همگن و پایدار بسیار است. از نقاط قوت این پژوهش استفاده از حامل‌های مغناطیسی آب‌گریز با ساختار هسته-پوسته در شبکه بسیارهای قالب‌یونی است که منجر به ایجاد ذره‌های کروی همگن و همچنین، سهولت در جداسازی بسیار از فاز مایع شد. بررسی مغناطیس‌پذیری بسیار با طیف VSM ویژگی مغناطیسی قابل قبول بسیار (۱۵ emu/g) را در مرحله جداسازی نشان داد. همچنین، زاویه تماس ایستا بسیار، ویژگی آب‌گریزی (۱۳۶ درجه) و سهولت تشکیل سامانه دوفازی آب-روغن را به دلیل استفاده از نانوذره‌های مغناطیس با پوسته اولتیک اسید فراهم کرد. نتیجه‌های به دست آمده از

در این پژوهش، یک راهبرد جدید، ساده و کاربردی برای تهیه بسیار قالب‌یونی مغناطیسی هسته-پوسته با سامانه بسیار قالب‌گیری نامیزه‌ای پیکرینگ پایدار شده با کیتوسان برای پیش‌تغلیظ و جذب ویژه یون نیکل (II) ارایه شد. در مرحله اول پژوهش، ۲-استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون طی دو مرحله تهیه و از کمپلکس لیگاند با فلز نیکل (II)، به‌عنوان قالب در بسیار قالب‌یونی مغناطیسی استفاده شد. با بررسی طیف‌های FTIR، صحت تهیه دو مرحله‌ای لیگاند و بسیار نهایی با توجه به گروه‌های عاملی موجود در ساختار ترکیب‌های مورد تأیید قرار گرفت. مطالعه‌های کمپلکس‌سنجی بین فلز و لیگاند با تیتراژن طیف‌نورسنجی و به روش محاسبه نسبت مولی انجام و تشکیل کمپلکس فلز با لیگاند به نسبت ۱ به ۲ (ML<sub>2</sub>) اثبات شد. به‌کارگیری مولکول خطی کیتوسان با ویژگی زیست‌سازگاری در این

دارد. مکان‌های با تمایل بالا را می‌توان به برهم‌کنش‌های ویژه بین قالب و تکیار عاملی در بسیار مربوط دانست. از طرف دیگر مشاهده شد رفتار جذب سطحی بسیار به‌طور کامل از هم‌دما جذب سطحی لانگمویر پیروی می‌کند (ضریب تعیین: ۰/۹۹۵). با مقایسه عامل قالب‌گیری ( $\alpha$ )، ضریب توزیع (Kd)، ضریب گزینش‌پذیری (K) و ضریب گزینش‌پذیری نسبی (K') نیکل در برابر سرب، روی، کبالت و مس مشخص شد که بسیارهای MIIP تهیه‌شده، یک جاذب به‌طور کامل گزینش‌پذیر در جداسازی یون‌های نیکل (II) در حضور سایر کاتیون‌های فلزی است. تجزیه نیکل با روش نامیزه پیکرینگ در بافت چهار نوع ماهی (ماهی حلوا، تن و قزل‌آلا و تیلایپا) انجام و دقت درون روز و بین روز با افزودن مقادیر معین از فلز نیکل در سه سطح محاسبه و انحراف استاندارد نسبی تجزیه درون روز و بین روز به‌ترتیب از گستره ۲/۲۲۰ الی ۳/۷۶۴ و ۲/۳۰۰ الی ۴/۷۷۶ گزارش شد.

### سیاسگزاری

بدین‌وسیله نویسندگان این پژوهش از حمایت‌های مالی و معنوی دانشگاه آزاد اسلامی واحد ایلام تشکر و قدردانی می‌کنند.

آزمایش‌های جذب-وا جذب نیتروژن نشان از وجود هم‌دما نوع IV در دامنه فشار نسبی ۰ الی ۱ داشت. مساحت سطح و مجموع حجم حفره‌ها و میانگین قطر حفره‌ها برای بسیار MIIP به‌ترتیب  $۲۳۳ \text{ m}^2/\text{g}$ ،  $۰/۴۴۴ \text{ cm}^3/\text{g}$  و  $۶/۴۳ \text{ nm}$  گزارش شد. ابزارهای آماری و طراحی آزمایش (طرح باکس-بنکن) برای به‌دست آوردن روابط معین بین متغیرهای مستقل، تأثیر کلی آن‌ها بر متغیرهای وابسته و به‌دست‌آوردن بیشینه اطلاعات از حداقل آزمایش‌های ممکن را فراهم ساخت. عامل‌های pH، زمان فراصوت و مقدار بسیار مصرفی به‌عنوان سه عامل کلیدی بررسی و با معادله چندجمله‌ای درجه ۲، رفتار سه عامل به‌طور دقیق مدل شدند. با مطالعه سطح‌پاسخ به‌صورت سه‌بعدی و محاسبه توابع مطلوبیت برپایه داده‌های بازیابی، بیشینه درصد بازیابی نیکل برابر با ۹۹/۷۴٪ و مطلوبیت برابر با ۰/۹۹۶ در شرایط pH برابر با ۷/۷۸، زمان فراصوت برابر با ۴۶ دقیقه و مقدار وزنی بسیار مصرفی برابر با ۷۸/۸۵ میلی‌گرم، به‌دست آمد. برپایه نتیجه بررسی نوع، غلظت و حجم حلال شوینده، ۳ میلی‌لیتر نیتریک اسید ۰/۵ مولار برای دستیابی به بیشینه شستشوی نیکل با کمینه مصرف حلال، انتخاب شد. توانایی تشخیص نیکل با بسیارهای MIIP و MNIP با هم‌دماهای متفاوت بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که مکان‌های پیوندی در بسیار یکسان نیست و دو نوع مکان پیوندی در جذب نیکل نقش

### مراجع

- [1] He, R.; Wang, Z.; Tan, L.; Zhong, Y.; Li, W.; Xing, D.; Wei, C.; Tang, Y.; *Microporous and Mesoporous Materials* 257, 212-221, 2018.
- [2] Santos, L.D.; Santos, Q.O.D.; Moreno, I.; Novaes, C.G.; Santos, M.J.S.D; Bezerra, M.A.; *Journal of the Brazilian Chemical Society* 27, 745-752, 2015.
- [3] Panneerselvam, P.; Morad, N; Tan, K.A.; *Journal of Hazardous Materials* 186, 160-168, 2011.
- [4] Hadi, P.; Barford, J.; McKay, G.; *Chemical Engineering Journal* 228, 140-146, 2013.
- [5] Demim, S.; Drouiche, N.; Aouabed, A.; Benayad, T.; Dendene-Badache, O.; Semsari, S.; *Ecological Engineering* 61(Part A), 426-435, 2013.
- [6] Saraswat, R.; Talreja, N.; Deva, D.; Sankararamkrishnan, N.; Sharma, A.; Verma, N.; *Chemical Engineering Journal* 197, 250-260, 2012.

- [7] Mohammadi, S.; Taheri, A.; Rezayati-zad, Z.; Progress in Chemical and Biochemical Research 1, 1-10, 2018.
- [8] Diouf, A.; El Bari, N; Bouchikhi, B.; Talanta 209, 120577, 2020.
- [9] Lee, M. H.; Thomas, J.L.; Liao, C.L.; Jurcevic, S.; Crnogorac-Jurcevic, T.; Lin, H.Y.; Separation and Purification Technology 192, 213-219, 2018.
- [10] Lande, A.; Kroken, M.; Rabben, K.; Retterstol, L.; Am J Med Genet A 176, 175-180, 2018.
- [11] Laatikainen, K.; Branger, C.; Coulomb, B.; Lenoble, V; Sainio, T.; Reactive and Functional Polymers 122, 1-8, 2018.
- [12] Kong, X.J.; Zheng, C.; Lan, Y.H.; Chi, S.S.; Dong, Q.; Liu, H.L.; Peng, C.; Dong, L.Y.; Xu, L.; Wang, X.H.; Anal Bioanal Chem. 410, 247-257, 2018.
- [13] Khan, S.; Hussain, S.; Wong, A.; Foguel, M.V.; Moreira Gonçalves, L.; Pividori Gurgo, M.I.; Taboada Sotomayor, M.D.P.; Reactive and Functional Polymers 122, 175-182, 2018.
- [14] Azimi, M.; Ahmadi Golsefidi, M.; Varasteh Moradi, A.; Ebadii, M.; Zafar Mehrabian, R.; Journal of Analytical Methods in Chemistry 2020, 3646712, 2020.
- [15] Kamari, K.; Taheri, A.; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 86, 230-239, 2018.
- [16] Gatabi, J.; Sarrafi, Y.; Lakouraj, M.M.; Taghavi, M.; Chemosphere 240, 124772, 2020.
- [17] He, J.; Shang, H.; Zhang, X.; Sun, X.; Applied Surface Science 428, 110-117, 2018.
- [18] Jalilian, R.; Taheri, A.; e-Polymers 18, 123-134, 2018.
- [19] Zhou, Z.; Liu, X.; Zhang, M.; Jiao, J.; Zhang, H.; Du, J.; Zhang, B; Ren, Z.; Science of the Total Environment 699, 134334, 2020.
- [20] Mishra, S.; Tripathi, A.; Journal of Environmental Chemical Engineering 8, 103656, 2020.
- [21] Zengin, A.; Utku Badak, M.; Bilici, M.; Suludere, Z; Aktas, N.; Applied Surface Science 471, 168-175, 2019.
- [22] Yu, R.; Zhou, H.; Li, M; Song, Q.; Journal of Electroanalytical Chemistry 832, 129-136, 2019.
- [23] Yazdani, Z.; Yadegari, H.; Heli, H.; Anal Biochem 566, 116-125, 2019.
- [24] Yang, C.; Ji, X.F.; Cao, W.Q.; Wang, J.; Zhang, Q.; Zhong, T.L.; Wang, Y.; Sensors and Actuators B: Chemical 282, 818-823, 2019.
- [25] Colard, C.A.; Teixeira, R.F.; Bon, S.A.; Langmuir 26, 7915-7921, 2010.
- [26] Qiao, X.; Zhou, J.; Binks, B.P.; Gong, X.; Sun, K.; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 412, 20-28, 2012.
- [27] Cui, Z.G.; Cui, C.F.; Zhu, Y.; Binks, B.; Langmuir 28, 314-320, 2011.
- [28] Teixeira, R.F.A.; McKenzie, H.S.; Boyd, A.A.; Bon, S.A.F.; Macromolecules 44, 7415-7422, 2011.
- [29] Shah, B.R.; Li, Y.; Jin, W.; An, Y.; He, L.; Li, Z.; Xu, W.; Li, B.; Food Hydrocolloids 52, 369-377, 2016.
- [30] Ou, H., Chen, Q., Pan, J., Zhang, Y., Huang, Y. and Qi, X.; J Hazard Mater 289, 28-37, 2015.
- [31] Wei, Z.; Wang, C.; Zou, S.; Liu, H.; Tong, Z.; Polymer 53, 1229-1235, 2012.
- [32] Lin, Z.; Zhang, Z.; Li, Y.; Deng, Y.; Chemical Engineering Journal 288, 305-311, 2016.
- [33] Pan, J.; Qu, Q.; Cao, J.; Yan, D.; Liu, J.; Dai, X.; Yan, Y.; Chemical Engineering Journal 253, 138-147, 2014.
- [34] Xu, C.; Uddin, K.M.A.; Shen, X.; Jayawardena, H.S.N.; Yan, M.; Ye, L.; ACS applied materials & interfaces 5, 5208-5213, 2013.
- [35] Davarani, S.S.H.; Rezayati-zad, Z.; Taheri, A.; Rahmatian, N.; Mater Sci Eng C Mater Biol Appl. 71, 572-583, 2017.

- [36] Nezhadali, A.; Mojarrab, M.; Journal of Electroanalytical Chemistry 744, 85-94, 2015.
- [37] Nezhadalia, A.; Sensors and Actuators B. 190, 829-837, 2014.
- [38] Ahmadi, F.; Yawari, E.; Nikbakht, M.; J Chromatogr A 1338, 9-16, 2014.
- [39] Kothari, R.; Sharma, B.; J. Chem. Chem. Sci. 1, 158-163, 2011.
- [40] Chandra, S.; Gupta, L.K.; Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 62, 1089-1094, 2005.
- [41] Drozdov, A.S.; Ivanovski, V.; Avnir, D.; Vinogradov, V.V.; J Colloid Interface Sci. 468, 307-312, 2016.
- [42] Zhang, L.; Li, L.; Dang, Z.M.; J Colloid Interface Sci. 463, 266-71, 2016.
- [43] Zheng, W.; Chen, K.; Zhu, J.; Ji, L.; Separation and Purification Technology 116, 398-404. 2013.
- [44] Gam-Derouich, S.; Ngoc Nguyen, M., Madani, A.; Maouche, N.; Lang, P.; Perruchot, C.; Chehimi, M.M.; Surface and Interface Analysis 42, 1050-1056, 2010.
- [45] Sharma, D.; Ansari, B.; Res. J. Chem. Sci. 1, 125-134. 2011.
- [46] Yang, Y.; Wei, Z., Wang, C.; Tong, Z.; Chemical Communications 49, 7144-7146, 2013.
- [47] Renkecz, T.; Mistlberger, G.N.; Pawlak, M.; Horváth, V.; Bakker, E.; ACS applied materials & interfaces. 5, 8537-8545, 2013.
- [48] Tanev, P.T.; Vlaev, L.T.; Journal of Colloid and Interface Science 160, 110-116, 1993.
- [49] Stalikas, C.; Fiamegos, Y.; Sakkas, V.; Albanis, T.; Journal of Chromatography A 1216. 175-189, 2009.
- [50] Pizarro, C.; Pérez-del-Notario, N.; Sáenz-Mateo, A; González-Sáiz, J.; Talanta 128, 1-8, 2014.



## کمپلکس نیکل (II) تثبیت شده بر نانوذره‌های مغناطیسی به‌عنوان یک کاتالیست نیم‌ناهمگن برای واکنش ناقرینه پارگزین نیتروآلدول (هنری)

سیدجمال طباطبائی‌رضائی<sup>۱\*</sup>، پونه سیارنژاد<sup>۲</sup>، شیما اصغری<sup>۲</sup>، حمیده آقاحسینی<sup>۳</sup>،  
عاصمه مشهدی‌ملکزاده<sup>۴</sup> و علی رضائی<sup>۵</sup>

۱. دانشیار شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران
۲. کارشناسی ارشد شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران
۳. پژوهشگر پسادکتری گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران
۴. دکتری شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران
۵. استاد شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

دریافت: اردیبهشت ۹۹ بازنگری: شهریور ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

### چکیده

استفاده از کاتالیست‌های مغناطیسی و قابل بازیافت برای تشکیل انتخابی پیوند کربن-کربن می‌تواند در طراحی فرایندهای شیمیایی ایمن‌تر و "سبزتر" کمک کند. در این کار، تهیه کمپلکس نیکل (II) و نشان دادن آن بر بستر نانوذره‌های مغناطیسی ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PCA-Pic/NiII}$ ) به‌عنوان یک کاتالیست نیم‌ناهمگن جدید و ارزیابی فعالیت کاتالیستی آن در واکنش هنری (نیتروآلدول) بین نیتروآتان و انواع آلدهیدها در محیط آبی گزارش شده است. ساختار کاتالیست تهیه‌شده با روش‌های متفاوت میکروسکوپی و طیف‌سنجی مانند FTIR، UV-Vis، TGA، SEM، TEM، ICP، XRD، XPS و VSM تعیین شد. کاتالیست  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PCA-Pic/NiII}$  تهیه شده، عملکرد کاتالیستی عالی و ناقرینه‌پارگزینی بسیار خوبی را در واکنش نیتروآلدول نشان داد. از دیگر مزایای قابل توجه این کار، می‌توان به پایداری بالا و قابلیت استفاده دوباره از کاتالیست، شرایط واکنش سبز، سادگی جداسازی فراورده‌ها و ارزان بودن اشاره کرد. همچنین، این کاتالیست با یک میدان مغناطیسی خارجی قابل بازیافت است و تا ده بار می‌تواند بدون کاهش محسوس در فعالیت کاتالیستی در واکنش‌های بعدی مورد استفاده قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** کاتالیست نیم‌ناهمگن، کمپلکس نیکل (II)، واکنش هنری و سنتز سبز

## مقدمه

در دنیای مدرن امروزی صنایع متفاوت با هزاران ماده شیمیایی سر و کار دارند. متأسفانه بسیاری از این مواد شیمیایی به عنوان پسماندهای صنعتی از مسیرهای متفاوت وارد محیط زیست می شوند [۱ و ۲]. یکی از مهم ترین اولویت های سازمان های انسانی و زیست محیطی ارزیابی و به حداقل رساندن خطرهای قرار گرفتن در برابر ترکیب های شیمیایی پیچیده در محیط زیست است. در این زمینه، طراحی فرایندهای سازگار با محیط زیست به هدف پایه ای شیمی سبز تبدیل شده است [۱، ۳ تا ۶].

یکی از قوی ترین ابزارهای موجود برای تهیه ترکیب های آلی، واکنش های تشکیل دهنده پیوند کربن-کربن است [۷]. از این واکنش ها، واکنش هنری، که به عنوان واکنش نیتروآلدول نیز شناخته می شود، را می توان ذکر کرد که برای تهیه  $\beta$ -نیتروالکل ها از یک نیتروآلکان و یک آلدهید یا یک کتون استفاده می شود [۸ تا ۱۰].  $\beta$ -نیتروالکل ها به عنوان واکنشگرهای با ارزشی برای تهیه ترکیب های مهمی مانند ۱،۲-آمینو الکل ها و  $\alpha$ -هیدروکسی کربوکسیلیک اسیدها به کار می روند [۱۱ و ۱۲]. در واکنش هنری بسته به ماهیت واکنش دهنده ها، یک یا دو مرکز نامتقارن در محل پیوند جدید کربن-کربن ایجاد می شوند. این ترکیب های فعال به عنوان واسطه های مفید در تهیه مواد چند منظوره [۱۳] و ترکیب های فعال زیستی به کار گرفته می شوند [۱۴].

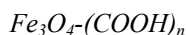
واکنش هنری به طور معمول در حضور بازهای آلی/ معدنی [۱۳ و ۱۵] و یا کمپلکس های فلزی به عنوان کاتالیست انجام می شود. در این موارد، انواع کمپلکس های فلزی از جمله کمپلکس های آهن [۱۶]، مس [۱۷ تا ۲۱]، روی [۱۶، ۲۲ تا ۲۴]، لانتانیم [۲۵] و کبالت [۲۶ و ۲۷] به عنوان کاتالیست توانایی بالایی را در واکنش های نیتروآلدول نامتقارن نشان داده اند. مطالعه ها نشان می دهد که کمپلکس های نیکل (II) کاربردهای گسترده ای در زمینه کلی

واکنش های کاتالیستی مانند، واکنش های مانیک و مایکل [۲۸ و ۲۹]، فرایندهای بسپارش [۳۰ و ۳۱]، اکسایش و کاهش [۳۲ و ۳۳]، اپوکسیددارشدن آلکن [۳۴] و واکنش آلدول نامتقارن دارند [۳۵]. گزارش هایی در مورد کمپلکس های نیکل (II) به عنوان کاتالیست برای واکنش هنری وجود دارد، اما بیشتر آن ها نیز کاتالیست های همگن هستند [۳۶] و فقط چند کاتالیست ناهمگن قابل بازیافت در منابع یافت می شود [۳۷]. اگرچه کاتالیست های همگن مزایای بسیاری دارند، ولی در کنار این مزایا، دارای نقاط ضعفی مانند عدم جداسازی کاتالیست از فرآورده ها و عدم بازیابی و قابلیت استفاده دوباره هستند. برای چیرگی بر این محدودیت ها، گروه های پژوهشی عملکرد کاتالیستی کمپلکس های فلزهای واسطه نشانده شده بر بسترهای نیم ناهمگن را بررسی کرده اند. برای مثال، نانوذره های مغناطیسی اصلاح سطح شده [۳۸ و ۳۹]. یک کاتالیست نیم ناهمگن به طور همزمان ماهیت مشابه کاتالیست های همگن و ناهمگن دارد [۳۸ تا ۴۴]. نانوذره های مغناطیسی اصلاح سطح شده به دلیل داشتن نسبت بالای سطح به حجم، پایداری زیاد و پراکنش مناسب در حلال های قطبی، قابلیت بالایی برای به کارگیری به عنوان یک کاتالیست نیم ناهمگن دارند و با آهنربای خارجی قابل بازیابی هستند. از این رو، به کارگیری آن ها منجر به صرفه جویی در مصرف انرژی و تولید فرآورده های هدف با هزینه کم و در شرایط ملایم و سبز می شود.

برای بهره برداری از مزایا و ویژگی کاتالیست های نیمه ناهمگن در دستیابی به اهداف شیمی سبز، در کار حاضر، ما یک رویکرد آسان برای نشان دادن یون های  $Ni^{2+}$  بر نانوذره های مغناطیسی عامل دار شده با پلی سیتریک اسید-پیکولینیک اسید ( $Fe_3O_4@PCA-Pic$ ) را از راه تشکیل کمپلکس گروه های عاملی انتهایی موجود در دندیرم پیکولینیک اسید با یون های فلزی، گزارش شده است. کاتالیست با هدف ترکیب خاصیت برتر ساختار پرشاخه پلی سیتریک اسید-

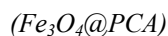
ساخت شرکت مغناطیس کویر کاشان مورد بررسی قرار گرفت. طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) با یک طیف‌سنج Metrohm Analytical Jena Specord 205 انجام گرفت. طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) با یک طیف‌سنج Bruker DRX-250 Avance در ۲۵۰/۰ مگاهرتز با به‌کارگیری کلروفرم دوتره به‌عنوان حلال ثبت شد.

تهیه نانوذره‌های مگنتیت عامل‌دار شده با کربوکسیلیک اسید



نانوذره‌های مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) به کمک روش هم‌رسوبی با نمک‌های  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  و  $FeCl_3$  (نسبت مولی ۱ به ۲) با افزودن محلول آبی آمونیاک تهیه شد [۴۵]. در این واکنش، ۰/۹ گرم  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  و ۰/۹۷ گرم  $FeCl_3$  در ۱۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و در دمای  $80^\circ C$  تحت جو نیتروژن در یک بالن سه دهانه مخلوط شدند. سپس، ۱۲۰ میلی‌لیتر محلول آبی آمونیاک (۱/۵ مولار) به‌صورت قطره‌قطره افزوده شد و واکنش به مدت ۳۰ دقیقه تحت هم‌زدن شدید ادامه یافت. سپس مقدار ۲ گرم سیتریک اسید (CA) در ۴ میلی‌لیتر آب مقطر حل و به مخلوط واکنش افزوده شد. واکنش به مدت ۱ ساعت دیگر در دمای  $95^\circ C$  مخلوط شد. نانوذره‌های مغناطیسی (MNP) به‌دست آمده با یک آهن‌ربا جدا و ۵ بار با آب مقطر (۵۰۰ میلی‌لیتر) و ۲ بار با اتانول (۱۲۰ میلی‌لیتر) شسته و در خلأ خشک شدند. به این ترتیب نانوذره‌های سوپراپارامغناطیس عامل‌دار شده با کربوکسیلیک اسید ( $Fe_3O_4-(COOH)_n$ ) به‌دست آمد.

تهیه نانوذره‌های مگنتیت عامل‌دار شده با پلی‌سیتریک اسید



نانوذره‌های مگنتیت عامل‌دار شده با پلی‌سیتریک اسید ( $Fe_3O_4@PCA$ ) همانند روش ارائه شده در گزارش پیشین گروه پژوهشی ما تهیه شدند [۴۵].

پیکولینیک (PCA-Pic) به‌عنوان بستر برای نشان دادن و تثبیت یون‌های  $Ni^{2+}$  در محیط‌های آلی و آبی با ویژگی مغناطیسی نانوذره‌های  $Fe_3O_4$  برای جداسازی ساده کاتالیست و در نتیجه بهبود قابلیت استفاده دوباره از کاتالیست طراحی شده است (طرح ۱). عملکرد کاتالیستی این کمپلکس مغناطیسی نیکل (II) به‌عنوان کاتالیست نیم‌ناهمگن، با موفقیت در واکنش هنری نیتروآتان با آلدهیدهای متفاوت در محیط آبی مورد آزمایش قرار گرفت.

## بخش تجربی

### مواد شیمیایی

همه مواد شیمیایی با خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک خریداری و بدون نیاز به خالص‌سازی به‌کار گرفته شدند، به‌جز دی‌کلرومتان (DCM) که با فسفر پنتاکسید ( $P_2O_5$ ) خشک و تقطیر شد.

### دستگاه‌ها

طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) با یک طیف‌سنج Jasco 6300 FTIR و الگوهای پراش پرتو ایکس با یک دستگاه Shimadzu XRD-6000 با تابش  $CuK\alpha$  ثبت شدند. اندازه ذره‌ها با یک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) Zeiss-EM10C در ۸۰ کیلوولت تعیین شد. همچنین، با یک میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM) PhilipsXL-30، ریخت‌شناسی انجام و اندازه ذره‌ها در ۱۷ کیلوولت شد. مقدار نیکل در نانوکاتالیست مغناطیسی تهیه‌شده با یک طیف‌سنج پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-MS) سری Agilent ICP-MS 7500 تعیین و تجزیه وزن‌سنجی‌گرایی (TGA) با سازه STA 1500 با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه در هوا انجام شد. ویژگی مغناطیسی نمونه‌ها در دمای اتاق با یک مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM)،

1. Vibrating Sample Manetometer (VSM)

۱ گرم) در ۵ میلی لیتر آب یون زدوده، به صورت قطره قطره به تعلیقه تشکیل شده از ۰/۵ گرم نانوذره‌های  $Fe_3O_4@PCA$  در Pic در ۱۰ میلی لیتر آب یون زدوده افزوده شد. مخلوط به دست آمده، ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. نانوذره‌های  $Fe_3O_4@PCA-Pic/NiII$  به دست آمده با آهنربا جدا و با آب مقطر و اتانول شسته شدند. سپس تحت خلأ خشک و برای مرحله پس از آن استفاده شد.

روش کلی برای انجام واکنش هنری با نانوکاتالیست  $Fe_3O_4@PCA-Pic/NiII$

مخلوطی از آلدهید (۱ میلی مول)، نیترو اتان (۲ میلی مول) و نانوکاتالیست  $Fe_3O_4@PCA-Pic/NiII$  (۱ درصد مولی  $Ni(II)$ ) در ۲ میلی لیتر آب در ظرف واکنش ریخته شد. مخلوط واکنش برای مدت لازم و در دمای مشخص هم زده شد. پس از زمان کافی، کاتالیست با آهنربا از مخلوط واکنش جدا و ترکیب‌های آلی با دی کلرومتان از آب استخراج شدند. پس از جداسازی کاتالیست، فاز آلی با سدیم سولفات بدون آب جمع‌آوری و حلال تحت خلأ خارج شد. این ترتیب، فرآورده خام به‌عنوان مخلوطی از فضاهمپارهای ناقربه  $\beta$ -نیترو آلکانول (همپارهای سین و آنتی) به دست آمد و با طیف‌سنجی  $^1H NMR$  شناسایی و بازده فرآورده  $\beta$ -نیترو آلکانول (نسبت به آلدهید) تعیین شد [۴۷ تا ۴۹]. نسبت همپارهای سین و آنتی نیز با طیف‌سنجی  $^1H NMR$  مشخص شد. در طیف  $^1H NMR$ ، مقادیر ثابت‌های جفت شدن مجاور (برای فرآورده‌های  $\beta$ -نیترو آلکانول) بین پروتون‌های  $\alpha-N-C-H$  و  $\alpha-O-C-H$  همپارها را شناسایی می‌کند.  $J = 7-9$  و  $J = 3-4$  هرگز به ترتیب برای همپارهای سین یا آنتی هستند [۵۰].

## نتیجه‌ها و بحث

تهیه و مشخصه‌یابی کمپلکس مغناطیسی نیکل (II)

فرایند تهیه  $Fe_3O_4@PCA$  عامل‌دار شده با اتیلن‌دی‌آمین ( $Fe_3O_4@PCA-EDA$ ) برای نشان دادن اتیلن‌دی‌آمین (EDA) بر نانوذره‌های  $Fe_3O_4@PCA$  از  $N,N$ -دی‌سیکلو هگزیل کربودی‌ایمید (DCC) و  $N$ -هیدروکسی سوکسین‌ایمید (NHS) به‌عنوان کاتالیست استفاده شد [۴۶]. ۱ گرم از نانوذره‌های  $Fe_3O_4@PCA$  (حاوی ۱/۵ میلی مول گروه  $COOH$ ، محاسبه شده بر پایه تیتراژ کردن) و ۰/۶ گرم از NHS (۳ میلی مول) در ۵۰ میلی لیتر دی کلرومتان خشک حل شد. مخلوط واکنش در دمای اتاق به مدت ۴۸ ساعت مخلوط شد. سپس، مقدار مازاد از اتیلن‌دی‌آمین (۱ میلی لیتر معادل ۱۵ میلی مول) به مخلوط واکنش افزوده شد. این مخلوط در دمای اتاق برای ۲۴ ساعت دیگر هم زده شد. در پایان نانوذره‌های  $Fe_3O_4@PCA-EDA$  با آهنربا جدا و با دی کلرومتان و متانول به‌طور کامل شسته شدند.

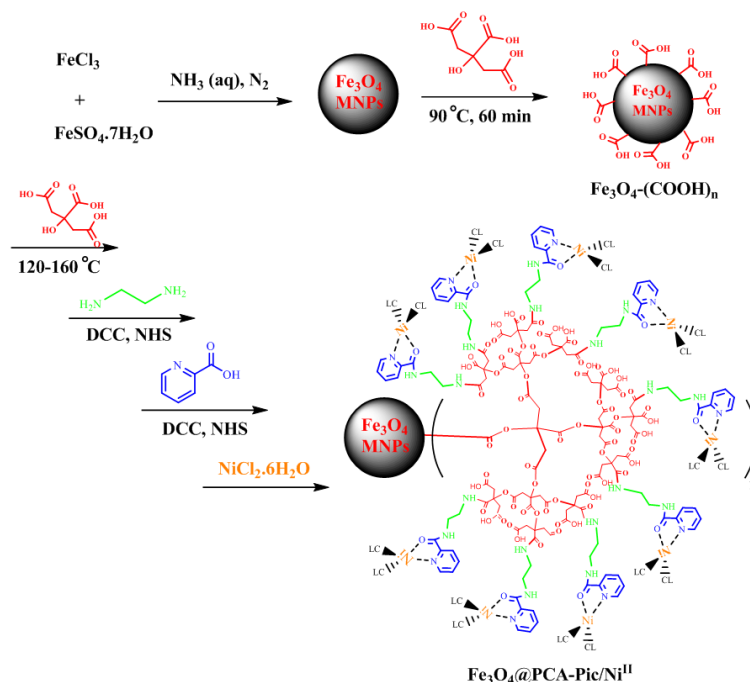
تهیه  $Fe_3O_4@PCA-EDA$  عامل‌دار شده با پیکولینیک اسید ( $Fe_3O_4@PCA-Pic$ )

برای نشان دادن پیکولینیک اسید (Pic) بر نانوذره‌های  $Fe_3O_4@PCA-EDA$  از DCC و NHS به‌عنوان کاتالیست استفاده شد [۴۶]. پیکولینیک اسید (Pic) (۳ میلی مول، ۰/۴ گرم) و NHS (۱۵ میلی مول، ۱/۷ گرم) در دی کلرومتان خشک (۵۰ میلی لیتر)، حل شدند. به دنبال آن DCC (۱۵ میلی مول، ۳/۱ گرم) به ظرف واکنش افزوده شد. این مخلوط، ۴۸ ساعت در دمای اتاق هم زده شد و برای از بین بردن دی‌سیکلو هگزیل اوره (DCU) با کاغذ صافی صاف شد. با افزودن  $Fe_3O_4@PCA-EDA$  (۱ گرم) به ظرف واکنش، مخلوط به دست آمده ۴۸ ساعت به‌طور پیوسته هم زده شد. در پایان نانوذره‌های  $Fe_3O_4@PCA-Pic$  با آهنربا جدا و با دی کلرومتان و اتانول به‌طور کامل شسته شدند.

فرایند نشان دادن یون‌های  $Ni(II)$  بر نانوذره‌های  $Fe_3O_4@PCA-Pic/NiII$  برای نشان دادن یون‌های  $Ni(II)$  بر نانوذره‌های  $Fe_3O_4@PCA-Pic$  محلول  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (۰/۴ میلی مول،

ولی با توجه به اینکه گروه کربوکسیلیک اسید کمپلکس‌های پایداری با یون‌های فلزی تشکیل نمی‌دهد، انتخاب لیگاندی مناسب برای تشکیل کمپلکس پایدار با یون‌های فلزی بر سطح بستر، یک مرحله لازم در طراحی این نانوکاتالیست است. در این راستا از لیگاند Pic استفاده شد. این لیگاند یک گروه کربوکسیلیک اسید آزاد برای پیوند بر نانوذره‌های مغناطیسی عامل‌دار شده با PCA و یک جایگاه مناسب برای پیوند به یون‌های Ni(II) دارد (شکل ۱).

اصلاح سطح نانوذره‌های مگنتیت با PCA و ترکیب آن با Pic در شکل ۱ نشان داده شده است. نانوذره‌های مغناطیسی  $Fe_3O_4$  با روش هم‌رسوبی تهیه شدند [۵۱]. در نتیجه، برای افزایش حلالیت در آب و افزایش ظرفیت بارگذاری فلز بر نانوذره‌های مغناطیسی، سطح نانوذره‌های مغناطیسی  $Fe_3O_4$  با یک روش واگرا و به‌کارگیری PCA به‌عنوان بسپار آبگریز، اصلاح شد. اگرچه، PCA به‌دلیل ساختار پرشاخه و فراوانی گروه‌های اسیدی قطبی، انتخاب مناسبی برای افزایش حلالیت نانوذره‌های مغناطیسی است،



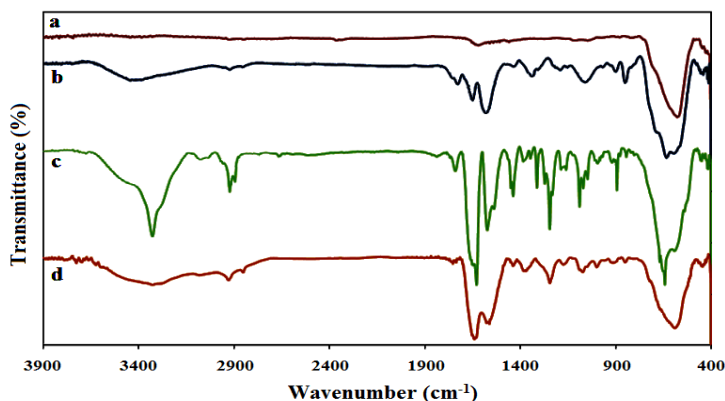
شکل ۱ طرحواره مراحل تهیه  $Fe_3O_4@PCA-Pic/Ni^{II}$

دو نوار جذبی مربوط به گروه‌های کربونیل PCA در  $cm^{-1}$  ۱۷۲۶ و  $1654cm^{-1}$  ظاهر شدند [۵۲]. در این طیف نوارهای پهن موجود در گستره  $3050$  تا  $3630 cm^{-1}$  به گروه‌های عاملی هیدروکسیل اسیدی PCA مربوط هستند. در شکل ۲-۲، نوار موجود در گستره  $1535$  تا  $1595 cm^{-1}$  می‌تواند مربوط

در شکل ۲، طیف‌های FTIR نانوذره‌های  $Fe_3O_4$ ،  $Fe_3O_4@PCA$ ،  $Fe_3O_4@PCA-EDA$  و  $Fe_3O_4@PCA-Pic$  نشان داده شده‌اند. در هر چهار طیف، نوار جذبی مشخص Pic در  $585 cm^{-1}$  ظاهر می‌شود [۵۱]. در شکل ۲-۲، نوار موجود در  $1255 cm^{-1}$  مربوط به C-O است و در این طیف‌ها

$\text{NH}_2$  آزاد مربوط است. همه شواهد فوق بیانگر پیوند موفق اتیلن دی‌آمین به سطح  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA$  است. عامل دار کردن  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-EDA$  با Pic منجر به از بین رفتن نوار موجود در  $3320\text{ cm}^{-1}$  می‌شود (شکل ۲-d).

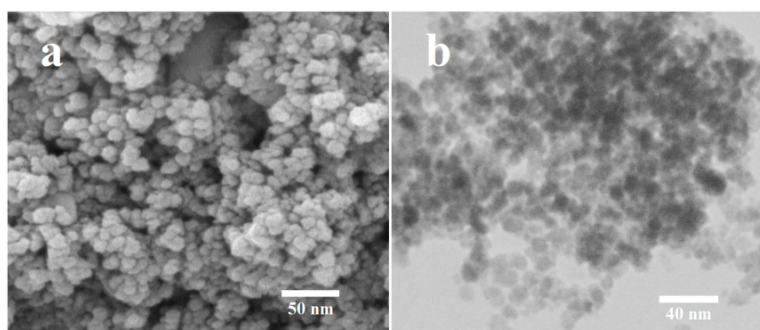
به ارتعاش کششی گروه‌های آمید باشد، که نشان می‌دهد که واکنش بین اتیلن دی‌آمین و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA$  صورت گرفته است. همچنین، در این طیف‌ها نوارهای موجود در  $2926\text{ cm}^{-1}$  و  $2848\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های کششی  $\text{CH}_2$  در EDA و نوار پهن موجود در  $3320\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی گروه‌های



شکل ۲ طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA$  (b) EDA (c) و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic$  (d)

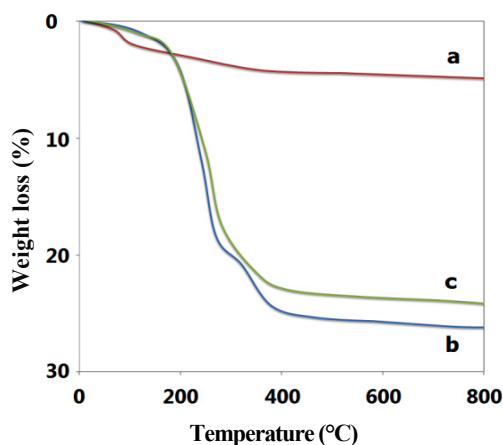
به کارگیری SEM و TEM انجام شد (شکل ۳). نانوکره‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$  به روشنی در هر دو تصویر SEM و TEM با قطر متوسط  $17/9$  نانومتر مشاهده می‌شوند.

ریخت نانوذره‌های مغناطیسی تحت تاثیر عوامل متفاوتی مانند شرایط واکنش و مواد شیمیایی به کاررفته در واکنش است [۵۳]. ریخت‌شناسی کمپلکس مغناطیسی نیکل (II) با



شکل ۳ تصاویر SEM (a) و TEM (b) مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$

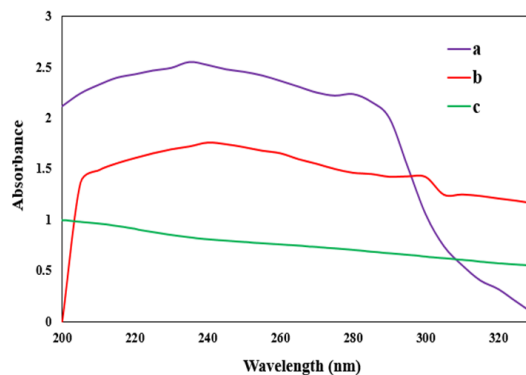
می‌دهد (شکل ۵-b). مقایسه نمودارهای شکل‌های ۵-b و ۵-c نشان می‌دهد که مقدار Ni (II) در کاتالیست تهیه‌شده در حدود ۲/۷۱ درصد وزنی است که با نتیجه‌های به دست آمده با روش ICP-MS همخوانی دارد.



شکل ۵ نمودار TGA مربوط به (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic$ ، (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$  و (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic$

شکل ۶ الگوهای XRD نانوذره‌های مغناطیسی نانوذره‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$  را نشان می‌دهد. روش XRD یک روش تحلیلی سریع است که در درجه اول برای شناسایی فاز بلوری موجود در نمونه‌ها استفاده می‌شود و می‌تواند اطلاعاتی در مورد ابعاد سلول ارایه دهد [۵۵]. در بررسی الگوهای XRD مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$ ، همه قله‌های اصلی مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در الگوی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$  مشاهده می‌شود. اندازه ذره‌های بلوری  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$  با توجه به موقعیت شدیدترین قله ( $35.7^\circ$ ) بر پایه معادله شرر در حدود  $15.5$  نانومتر محاسبه شد.

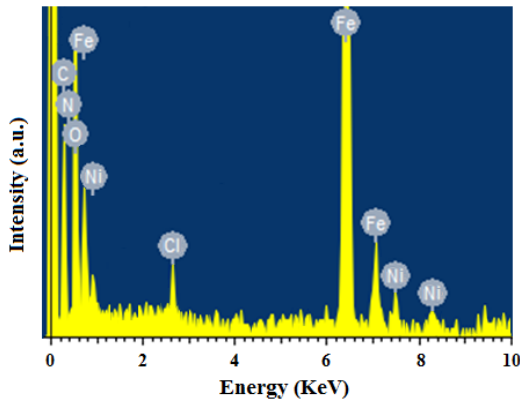
طیف‌سنجی UV-Vis برای تأیید پیوند Pic به سطح نانوذره‌ها، به کار گرفته شد. طیف‌های UV-Vis مربوط به Pic،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-EDA$  در شکل ۴ ارایه شده است. توجه داشته باشید که  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-EDA$  هیچ قله مشخصی را در این گستره به نمایش نگذاشته است (شکل ۴-c).



شکل ۴ طیف‌های UV-Vis پیکولینیک اسید (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic$  و (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-EDA$  (c)

روش ICP-MS برای محاسبه درصد وزن نیکل در کمپلکس مغناطیسی به کار گرفته شد. داده‌ها نشان داد که مقدار نیکل تثبیت‌شده در  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic$  در حدود ۲/۶۵ درصد وزنی است. تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) روشی برای تجزیه و تحلیل گرمایی است که مقدار تغییر وزن مواد معدنی، فلزها، بسپارها و چندسازها را نیز به‌عنوان تابعی از افزایش دما، در جو نیتروژن، هلیوم، هوا و سایر گازها اندازه‌گیری می‌کند [۵۴]. نمودار TGA مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$  در شکل ۵ ارایه شده است. شکل ۵-a نشان می‌دهد که کاهش وزن  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  بین دمای محیط و  $800^\circ\text{C}$  حدود ۴/۸٪ است، که به دلیل از بین رفتن آب باقی‌مانده در نمونه است. در  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic$ ، کاهش وزن در حدود ۲۰/۱٪ است که مقدار لایه‌های بسپاری بر سطوح نانوذره‌ها را نشان

برای تأیید حضور عناصر اصلی در نانوکاتالیست، تجزیه عنصری EDX نانوذره های مغناطیسی- $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA$  انجام شد. همان طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، وجود C، N، O، Fe، Ni و Cl در نمونه نشان دهنده تهیه موفقیت آمیز نانوکاتالیست است.

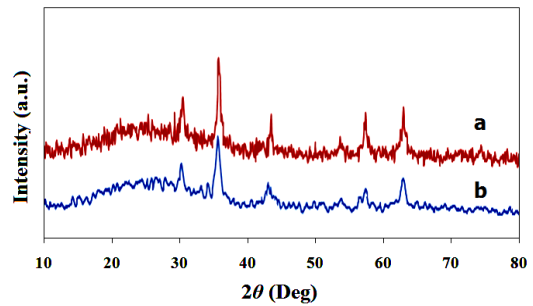


شکل ۸ طیف EDX نانوکاتالیست  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$

فعالیت کاتالیستی کمپلکس مغناطیسی نیکل (II) در واکنش نیتروآلدول هنری

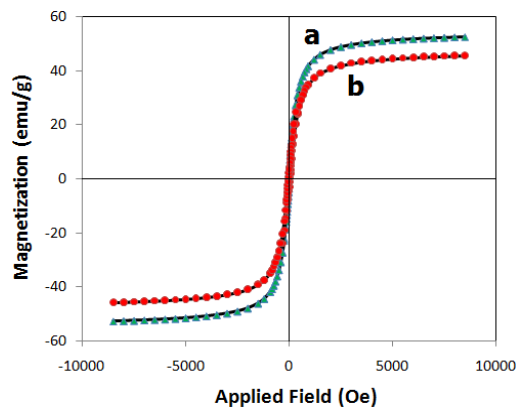
فعالیت کاتالیستی کمپلکس مغناطیسی نیکل (II) به عنوان کاتالیست نیمه ناهمگن در واکنش نیتروآتان با آلدیدهای متفاوت مورد آزمایش قرار گرفت. در ابتدا بهینه سازی شرایط واکنش (مقدار کاتالیست، زمان واکنش، دما و حلال) در یک واکنش مدل، بین ۴-نیتروبنزالدئید و نیتروآتان در حضور کاتالیست  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$  انجام شد (جدول ۱).

در این واکنش مدل، هنگامی که ۰/۵ درصد مولی از کمپلکس مغناطیسی نیکل (II) به عنوان کاتالیست در دمای  $60^\circ\text{C}$  استفاده شد، پس از ۴۸ ساعت درصد تبدیل نیتروبنزالدئید به  $\beta$ -نیتروآلکانول ۵۹٪ (سین/آنتی: ۳۲/۶۸) به دست آمد (ردیف ۲، جدول ۱). با ۱ درصد مولی از کاتالیست مغناطیسی نیکل (II)، بازده تولید  $\beta$ -نیتروآلکانول



شکل ۶ الگوهای XRD نانوذره های مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a) و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$  (b)

ویژگی مغناطیسی نانوذره های  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA$  در دمای اتاق با مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی بررسی (شکل ۷) و مشخص شد که حلقه پسماند  $M(H)$  برای این نانوکاتالیست به طور کامل برگشت پذیر است که بیانگر ویژگی های سوپرپارامغناطیس است. مقدار مغناطیس سیر نانوذره های بدون پوشش  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$  به ترتیب ۵۲۹ و  $447\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  بود. از این رو، این نانوکاتالیست می تواند به آسانی از محیط واکنش با یک میدان مغناطیسی بازیابی شود. با توجه به وجود مواد غیرمغناطیسی در سطح نانوذره های مغناطیسی، مغناطیس شدگی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$  کمتر از  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  است.



شکل ۷ نمودارهای VSM مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a) و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$  (b)



واکنش (۹۶٪) همراه با نسبت مولی مناسب همپار سین/آنتی (۲۷/۷۳) (ردیف ۶ جدول ۱) با ۱ درصد مولی از کاتالیست مغناطیسی نیکل (II) در  $60^{\circ}\text{C}$ ، پس از ۴۸ ساعت به دست آمد. مطالعه‌ها نشان داد که در واکنش هنری، به کارگیری حلال‌های پروتیک به‌طور معمول نتیجه‌های بهتری نسبت به حلال‌های آپروتیک نشان می‌دهند [۱۳، ۵۷ و ۵۸]. این نتیجه‌ها در مورد کاتالیست مغناطیسی نیکل (II) نیز قابل تعمیم هستند (ردیف ۶ و ۹، جدول ۱). بنابراین، آب به عنوان حلال واکنش در کار حاضر مورد استفاده واقع شد.

به ۹۶٪ رسید (ردیف ۶ جدول ۱). درحالی‌که، افزایش کاتالیست تا ۲ درصد مولی منجر به تأثیر ناچیزی در بازده واکنش شد (ردیف ۳، جدول ۱). بنابراین، ۱ درصد مولی از کاتالیست مغناطیسی نیکل (II) مقدار مناسبی برای انجام این واکنش‌ها است. همچنین، واکنش بدون کاتالیست، در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  در آب با نیتروبنزآلدئید مورد بررسی قرار گرفت (ردیف ۱، جدول ۱).

این واکنش پس از ۴۸ ساعت، درصد تبدیل ۶٪ را نشان داد. برای ایجاد شرایط بهینه، تغییرات زمان واکنش (۲۴ تا ۷۲ ساعت) و دمای (۲۵ تا  $80^{\circ}\text{C}$ ) اعمال شد. بیشترین بازده

جدول ۱ بهینه سازی متغیرهای واکنش نیتروآلدول هنری بین ۴-نیتروبنزآلدئید و نیتروآتان با کاتالیست



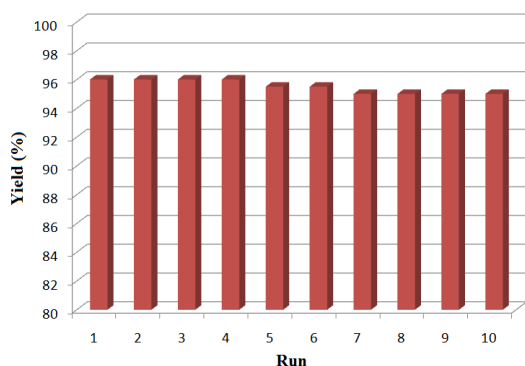
ردیف	حلال	مقدار کاتالیست (محتوای نیکل (II) درصد مولی)	زمان واکنش (ساعت)	دمای واکنش ( $^{\circ}\text{C}$ )	بازده واکنش (%)	گرایش پذیری** (سین/آنتی)
۱	آب	-	۴۸	۶۰	۶	۳۵/۶۵
۲	آب	۰.۵	۴۸	۶۰	۵۹	۳۲/۶۸
۳	آب	۲	۴۸	۶۰	۹۷	۲۷/۷۳
۴	آب	۱	۲۴	۶۰	۷۳	۳۰/۷۰
۵	آب	۱	۷۲	۶۰	۹۶/۵	۲۸/۷۲
۶	آب	۱	۴۸	۶۰	۹۶	۲۷/۷۳
۷	آب	۱	۴۸	۲۵	۸۲	۳۴/۶۶
۸	آب	۱	۴۸	۸۰	۹۵	۲۹/۷۱
۹	اتانول	۱	۴۸	۶۰	۸۸	۳۱/۶۹
۱۰	استونیتریل	۱	۴۸	۶۰	۳۰	۳۶/۶۴
۱۱	تتراهیدروفوران	۱	۴۸	۶۰	۵۵	۳۲/۶۸

\* شرایط واکنش: ۴-نیتروبنزآلدئید (۱ میلی‌مول)، نیتروآتان (۲ میلی‌مول)  
 \*\* محاسبه شده برپایه طیف  $^1\text{HNMR}$

پس از انجام واکنش و جداکردن مغناطیسی کاتالیست، فراورده خام به دست آمده با  $^1\text{HNMR}$  بررسی شد. به طور کلی، آلدئیدهای آروماتیک با استخلاف‌های الکترون‌کشنده

فعالیت کاتالیستی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{PCA-Pic}/\text{NiII})$  در واکنش مشتق‌های متفاوت آلدئیدهای آروماتیک با نیتروآتان برپایه شرایط بهینه واکنش (جدول ۱) نیز بررسی شد (جدول ۲).

قوی و یا متوسط بدون تاثیر زیاد موقعیت قرارگیری این استخلافها، با بازده های بسیار مناسب و به طور گزینشی به  $\beta$ -نیتروآلکانول مربوط تبدیل شدند (ردیف های ۱ و ۲، جدول ۲). آلدئیدهای آروماتیک با استخلاف های الکترون کشنده (ردیف ۴، جدول ۲). همچنین، آلدئیدهای آروماتیک با استخلاف های الکترون دهنده منجر به تولید فراورده با بازده پایین تر شدند (ردیف ۳، جدول ۲).



شکل ۹ تاثیر چرخه های کاتالیستی بر کارایی کاتالیست  $Fe_3O_4@PCA-Pic/NiII$

سازوکار احتمالی عملکرد کاتالیست  $Fe_3O_4@PCA-Pic/NiII$  در واکنش هنری در شکل ۱۰ ارایه شده است. این سازوکار شامل فعال سازی آلدئید و نیتروآتان با مرکز نیکل و به دنبال آن شکل گیری پیوند C-C از راه افزایش هسته دوستی و سپس پروتون دار شدن است که منجر به تولید همپارهای فضایی  $\beta$ -نیتروآلکانول می شود. با توجه به وجود هیدروژن اسیدی و ناجوراتم های با ویژگی بازی در ساختار کاتالیست، نه تنها کاتالیست نقش مهمی در فعال سازی واکنش دهنده ها و کنترل شیمی فضایی واکنش دارد، بلکه با ویژگی دوخصتی خود نیز به عنوان دهنده و گیرنده پروتون از محیط آبی واکنش عمل می کند. در بین حالات گذاری که منجر به تشکیل همپارهای سیس و ترانس می شوند، حالت

جدول ۲ واکنش هنری بین آلدئیدهای متفاوت و نیتروآتان با کاتالیست  $Fe_3O_4@PCA-Pic/NiII$

ردیف	آلدئید	بازده واکنش (%)	گزینش پذیری** (سین/آنتی)
۱		۹۶	۲۷٫۷۳
۲		۹۲	۳۸٫۶۲
۳		۴۰	۳۴٫۶۶
۴		۷۹	۴۱٫۵۹
۵		۹۱	۳۸٫۶۲

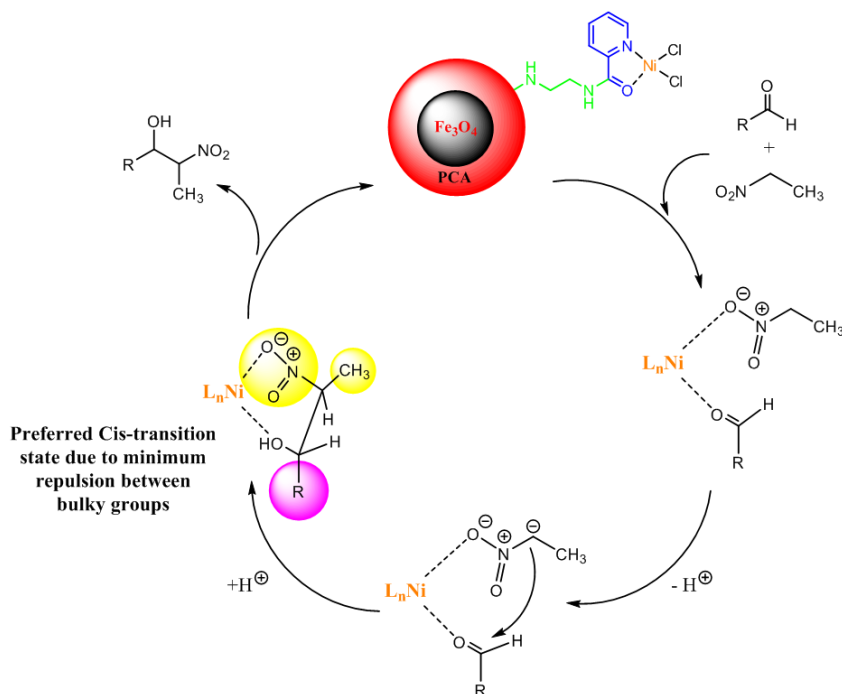
\* شرایط واکنش: آلدئید (۱ میلی مول)، نیتروآتان (۲ میلی مول)، آب (۳ میلی لیتر)،  $Fe_3O_4@PCA-Pic/NiII$  (حاوی ۱ درصد مولی نیکل (II))، در دمای  $60^\circ C$  و در مدت ۴۸ ساعت.

\*\* محاسبه شده بر پایه طیف  $^1H NMR$

با توجه به اهمیت زیاد پایداری ساختار کاتالیست های ناهمگن و قابلیت به کارگیری چندباره آن ها، کاتالیست  $Fe_3O_4@PCA-Pic/NiII$  طی ده چرخه کاتالیستی، بررسی شد (شکل ۹).

کاتالیست با یک آهنربا به آسانی قابل جداسازی از مخلوط واکنش است. مشاهده شد که فعالیت کاتالیستی

نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی (JARC)



شکل ۱۰ سازوکار پیشنهادی واکنش هنری برای تهیه  $\beta$ -نیتروالکانول، در حضور کاتالیست  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA\text{-Pic}/\text{NiII}$

کرد. روش پیشنهادی ما همچنین، مزایای دیگری مانند به‌کارگیری حلال سبز و مقدار کاتالیست کم و سادگی جداسازی فراورده‌ها دارد که قابل مقایسه با عملکرد سایر کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل گزارش شده در منابع برای واکنش‌های هنری است [۳۶، ۳۷ و ۴۹].

### نتیجه‌گیری

بررسی‌ها نشان داده است که از میان کاتالیست‌های متفاوت گزارش شده برای واکنش‌های هنری، کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل قادر به ارتقاء ناقربینه‌پارگزینی در واکنش هنری بین آلدئیدهای آروماتیک و نیترواتان برای تشکیل  $\beta$ -نیتروالکل‌ها هستند. در این مطالعه ما یک کاتالیست نیم‌ناهمگن قابل بازیافت مغناطیسی جدید بر پایه نیکل

همان‌طور که گفته شد، در میان کاتالیست‌های گزارش شده برای واکنش‌های هنری، کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل کارایی و انتخاب بالایی را نشان داده‌اند. همه این کاتالیست‌ها یا همگن یا ناهمگن هستند. بنابراین، معایی در این گروه از کاتالیست‌ها وجود دارد. بیشتر کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل که در واکنش‌های هنری به‌کار گرفته می‌شوند در قالب کمپلکس‌های آلی فلزی هستند که جداسازی این کاتالیست‌ها از مخلوط واکنش یک چالش پایه‌ای است. در قیاس با کاتالیست‌های به‌کاررفته در گزارش‌ها برای واکنش هنری، ما از یک کاتالیست نیم‌ناهمگن استفاده کردیم که نه تنها در محیط واکنش به خوبی پخش می‌شوند، بلکه پس از پایان واکنش نیز می‌توان آن را با یک میدان مغناطیسی به‌آسانی از مخلوط واکنش جدا

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال پانزدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۰

کاتالیست، شرایط واکنش سبز، سادگی جداسازی فرآورده‌ها، ارزان بودن و شسته شدن ناچیز نیکل از ساختار کاتالیست، طی چرخه‌های کاتالیستی اشاره کرد. همه این ویژگی‌ها این کاتالیست را به عنوان کاتالیستی جذاب و مفید در واکنش هنری معرفی می‌کند.

### سیاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه زنجان صمیمانه تشکر می‌کنند.

$(Fe_3O_4@PCA-Pic/NiII)$  برای این واکنش در محیط آبی تهیه کردیم. اصلاح نانوذره‌های مغناطیسی  $Fe_3O_4$  با بسپارهای پرشاخه PCA-Pic با ویژگی‌های بی‌همتا مانند مساحت سطح بالا و عملکرد چندمنظوره منجر به افزایش پراکنش نانوذره‌های مغناطیسی در حلال‌های قطبی و پایداری یون‌های نیکل (II) شد. بررسی‌ها عملکرد کاتالیستی عالی و ناقربینه‌پارگزینی بسیار خوبی را در واکنش نیتروآلدول برای نانوکاتالیست تهیه شده، نشان داد. از دیگر مزایای قابل توجه این کار، می‌توان به پایداری بالا و قابلیت استفاده دوباره از

### مراجع

- [1] Goodman, G.T.; P. Roy. Soc. B-Biol. Sci. 185, 127-148, 1974.
- [2] Höfer, R.; Bigorra, J.; Green Chem. 9, 203-212, 2007.
- [3] Chaturvedi, S.; Dave, P.N.; Shah, N.K.; J. Saudi. Chem. Soc. 16, 307-325, 2012.
- [4] Chang, J.S.; Hwang, J.S.; Park, S.E.; Res. Chem. Intermed. 29, 921-938, 2003.
- [5] Fatemeh Rafiee, F.; Faezeh Rezaie karder, F.; **Journal of Applied Research in Chemistry** 13(2), 83-97, 2019.
- [6] Anastas, P.T.; Zimmerman, J.B.; Green Chem. 21, 6545-6566, 2019.
- [7] Kianmehr, E.; Roxana Fazli, R.; Gholamhosseyni, M.; Journal of Applied Research in Chemistry 12(3), 95-101, 2018.
- [8] Boruwa, J.; Gogoi, N.; Saikia, P. P.; Barua, N. C.; Tetrahedron: Asymmetry 17, 3315-3326, 2006.
- [9] Luzzio, F.A.; Tetrahedron 57(6), 915-945, 2001.
- [10] Milner, S.E.; Moody, T.S.; Maguire, A.R.; Eur. J. Org. Chem. 2012(12), 3059-3067, 2012.
- [11] Cwik, A.; Fuchs, A.; Hell, Z.; Clacens, J.M.; Tetrahedron 61, 4015-4021, 2005.
- [12] M. Choudary, B.; Lakshmi Kantam, M.; Venkat Reddy, C.; Koteswara Rao, K.; Figueras, F.; Green Chemistry 1, 187-189, 1999.
- [13] Doyle, A.G.; Jacobsen, E.N.; Chem. Rev. 107, 5713-5743, 2007.
- [14] Yao, L.; Wei, Y.; Wang, P.; He, W.; Zhang, S.; Tetrahedron 68, 9119-9124, 2012.
- [15] Ooi, T.; Doda, K.; Maruoka, K.; J. Am. Chem. Soc. 125, 2054-2055, 2003.
- [16] Naili, H.; Hajlaoui, F.; Mhiri, T.; Mac Leod, T.C.O.; Kopylovich, M.N.; Mahmudov, K.T.; Pombeiro, A.J.L.; Dalton. Trans. 42, 399-406, 2013.
- [17] Christensen, C.; Juhl, K.; Hazell, R.G.; Jørgensen, K.A.; J. Org. Chem. 67, 4875-4881, 2002.
- [18] Du, D.M.; Lu, S.F.; Fang, T.; Xu, J.; J. Org. Chem. 70, 3712-3715, 2005.
- [19] Kopylovich, M.N.; Mizar, A.; Guedes da Silva, M.F.C.; Mac Leod, T.C.O.; Mahmudov, K.T.; Pombeiro, A.J.L.; Chem-A Eur. J. 19, 588-600, 2013.
- [20] Lu, S.F.; Du, D.M.; Zhang, S.W.; Xu, J.; Tetrahedron: Asymmetry 15, 3433-3441, 2004.
- [21] Tahir, N.; Wang, G.; Onyshchenko, I.; De Geyter, N.; Leus, K.; Morent, R.; Van Der Voort, P.; J. Catal. 375, 242-248, 2019.
- [22] Köhn, U.; Schulz, M.; Görlls, H.; Anders, E.; Tetrahedron: Asymmetry 16, 2125-2131, 2005.
- [23] Kopylovich, M.N.; Mac Leod, T.C.O.; Mahmudov, K.T.; Guedes da Silva, M.F.C.;

- Pombeiro, A.J.L.; Dalton. Trans. 40, 5352-5361, 2011.
- [24] Palomo, C.; Oiarbide, M.; Laso, A.; Angew. Chem. Int. Edit. 44, 3881-3884, 2005.
- [25] Karmakar, A.; Hazra, S.; Guedes da Silva, M.F.C.; Paul, A.; Pombeiro, A.J.L.; CrystEngComm. 18, 1337-1349, 2016.
- [26] Taura, D.; Hioki, S.; Tanabe, J.; Ousaka, N.; Yashima, E.; ACS Catal. 6, 4685-4689, 2016.
- [27] Wu, S.; Tang, J.; Han, J.; Mao, D.; Liu, X.; Gao, X.; Yu, J.; Wang, L.; Tetrahedron 70, 5986-5992, 2014.
- [28] Chen, Z.; Yakura, K.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M.; Org. Lett. 10, 3239-3242, 2008.
- [29] Shepherd, N.E.; Tanabe, H.; Xu, Y.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M.; J. Am. Chem. Soc. 132, 3666-3667, 2010.
- [30] Gao, W.; Xiang, B.; Meng, T.T.; Liu, F.; Qi, X.R.; Biomaterials 34, 4137-4149, 2013.
- [31] Zhuang, R.; Liu, H.; Guo, J.; Dong, B.; Zhao, W.; Hu, Y.; Zhang, X.; Eur. Polym. J. 93, 358-367, 2017.
- [32] Silva, T.F.S.; Rocha, B.G.M.; Guedes da Silva, M.F.C.; Martins, L.M.D.R.S.; Pombeiro, A.J.L.; New. J. Chem. 40, 528-537, 2016.
- [33] Xavier, K.O.; Chacko, J.; Mohammed Yusuff, K.K.; Appl. Catal. A-Gen. 258, 251-259, 2004.
- [34] Gupta, K.C.; Sutar, A.K.; Coordin. Chem. Rev. 252, 1420-1450, 2008.
- [35] Mouri, S.; Chen, Z.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M.; Chem. Commun. 5138-5140, 2009.
- [36] Nkhili, N.L.; Rekik, W.; Mhiri, T.; Mahmudov, K.T.; Kopylovich, M.N.; Naili, H.; Inorg. Chim. Acta. 412, 27-31, 2014.
- [37] Allahresani, A.; J. Iran.Chem. Soc. 14, 1051-1057, 2017.
- [38] Tabatabaei Rezaei, S.J.; Mashhadi Malekzadeh, A.; Poulaei, S.; Ramazani, A.; Khorramabadi, H.; Appl. Organomet. Chem. 32, e3975, 2018.
- [39] Tabatabaei Rezaei, S.J.; Shamseddin, A.; Ramazani, A.; Mashhadi Malekzadeh, A.; Azimzadeh Asiabi, P.; Appl. Organomet. Chem. 31, e3707, 2017.
- [40] Govan, J.; Gun; ko, K.Y.; Nanomaterials 4, 222-241, 2014.
- [41] Nabid, M.R.; Bide, Y.; Tabatabaei Rezaei, S.J.; Appl. Catal. A-Gen. 406, 124-132, 2011.
- [42] Shylesh, S.; Schünemann, V.; Thiel, W.R.; Angew. Chem. Int. Edit. 49, 3428-3459, 2010.
- [43] Tabatabaei Rezaei, S.J.; Khorramabadi, H.; Hesami, A.; Ramazani, A.; Amani, V.; Ahmadi, R.; Ind. Eng. Chem. Res. 56, 12256-12266, 2017.
- [44] Wang, D.; Astruc, D.; Chem. Rev. 114, 6949-6985, 2014.
- [45] Mashhadi Malekzadeh, A.; Ramazani, A.; Tabatabaei Rezaei, S.J.; Niknejad, H.; J. Colloid. Interf. Sci. 490, 64-73, 2017.
- [46] Dunetz, J.R.; Magano, J.; Weisenburger, G.A.; Org. Process. Res. Dev. 20, 140-177, 2016.
- [47] Halcrow, M.A.; Chem. Soc. Rev. 42, 1784-1795, 2013.
- [48] Karmakar, A.; Hazra, S.; Guedes da Silva, M.F.C.; Pombeiro, A.J.L.; New. J. Chem. 38, 4837-4846, 2014.
- [49] Sutradhar, M.; Guedes da Silva, M.F.C.; Pombeiro, A.J.L.; Catal. Commun. 57, 103-106, 2014.
- [50] Bulbule, V.J.; Deshpande, V.H.; Velu, S.; Sudalai, A.; Sivasankar, S.; Sathe, V.T.; Tetrahedron 55, 9325-9332, 1999.
- [51] Nabid, M.R.; Bide, Y.; Aghaghafari, E.; Rezaei, S.J.T.; Catal. Lett. 144, 355-363, 2014.
- [52] Adeli, M.; Mehdipour, E.; Bavadi, M.; J. Appl. Polym. Sci. 116, 2188-2196, 2010.
- [53] Huang, X.; Li, L.; Liu, T.; Hao, N.; Liu, H.; Chen, D.; Tang, F.; ACS Nano. 5, 5390-5399, 2011.
- [54] Coats, A.W.; Redfern, J.P.; Analyst 88, 906-924, 1963.

- [55] Cullity, B.D.; Stock, S.R.; Elements of x-ray diffraction. Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, 2001.
- [56] Li, Z.; Dong, H.; Zhang, Y.; Li, J.; Li, Y.; J. Colloid. Interf. Sci. 497, 43-49, 2017.
- [57] Jung, Y.; Marcus, R.A.; J. Am. Chem. Soc. 129, 5492-5502, 2007.
- [58] López, F.; Minnaard, A.J.; Feringa, B.L.; Accounts. Chem. Res. 40, 179-188, 2007.
- [59] Sohtome, Y.; Hashimoto, Y.; Nagasawa, K.; Eur. J. Org. Chem. 2006, 2894-2897, 2006.

## Application of nanoporous metal-organic frameworks as chemical sensors

**Bahar Jeyhoon<sup>1</sup>, Yeganeh Davoudabadi Farahani<sup>2</sup>, Vahid Safarifard<sup>3,\*</sup>**

1. Ph.D Student of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.
2. M.Sc. in Nanochemistry, Faculty of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.
3. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

**Abstract:** With the growth of the human population, the increasing activities of factories, and subsequently increasing the emission of environmental pollutants in the air, the rapid measurement of these pollutants in different environments is essential more than ever. Sensors based on metal-organic frameworks have surpassed other chemical sensors in terms of construction cost, simplicity of the method, short response time, and good reversibility, and have been able to obtain a special place in the detection of toxic and hazardous pollutants. These nanoporous compounds, which are formed by the connection of metal centers and organic ligands through coordination bonding, have gathered the attention of many researchers due to their high chemical and thermal stability. The utilization of different aspects of the new synthetic and structural of this systems has led to a diverse success in the field of chemical and physical properties, many of which are unprecedented. Metal-organic frameworks have shown promising horizon in sensing applications due to having unique properties such as large sizes of cavities, high surface area, selected adsorption of small molecules and optical responses in the presence of guest molecules. In this article, we investigated the principles of the design of organic metal-framework sensors and the sensing mechanisms of these compounds.

**Keywords:** Metal-organic frameworks, Nanoporous, Sensor, Detection, Environment

## Amide bond formation by applying thermal shock and rapid identification of the products using ion mobility spectrometry

Farshad Mirzaee Valadi<sup>1</sup>, Hamed Bahrami<sup>2,\*</sup>, Manijeh Tozihi<sup>2</sup>

1. M.Sc. in Physical Chemistry, Department of Chemistry, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

2. Assistant Prof. in Physical Chemistry, Department of Chemistry, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

**Abstract:** The amide bond constitutes the skeleton of biologically significant peptides and proteins. The amide group exists in many pharmaceutical compounds. Thus, the development of an efficient amidation method continues to be an essential scientific pursuit. In this research, a simple method was introduced for the direct and solvent-free formation of amides, and also for real-time product identification. At first, the ion mobility spectrum of perindopril erbumine salt was obtained, and the ionic species resulting from evaporation and ionization of this salt in corona discharge were identified. Subsequently, the formation of a product ion having heavier mass than protonated perindopril was demonstrated by applying thermal shock at 400 °C to perindopril erbumine salt. The variation of the intensities of the peaks in the ion mobility spectra over the elapsed time, and also predicting the mass of the ionic species were examined to determine the nature of the newly formed product. Through the method described in this article the new product was identified to be an amide compound. The efficiency of the two-reference method for applying the mass-mobility correlation equation to predict the masses of ion species in the ion mobility spectrometry was demonstrated. The results of this study showed that applying thermal shock to perindopril erbumine in addition to degradation of the sample could cause to create new products through the formation of amide bond.

**Keywords:** Ion mobility spectrometry, Amide bond formation, Thermal shock, Perindopril erbumine.



## Methylene blue removal in a batch reactor using synthesized CdO nanoparticles

Kasra Behzad<sup>1,\*</sup>, Parisa Attarzade<sup>2</sup>, Afarin Bahrami<sup>3</sup>

1. Assistant Prof. in Department of Physics, Shahr-e-Qods Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. M.Sc. student in Department of Chemical Engineering, Shahr-e-Qods Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Assistant Prof. in Department of Physics, Islamshahr Branch, Islamic Azad University, Islamshahr, Iran.

**Abstract:** In the present research, CdO nanoparticles were synthesized using the chemical reduction method at six different temperatures. Due to have different calcination temperature, the nanoparticles were synthesized in different sizes. Structural and optical properties of nanoparticles were characterized using XRD and UV-Vis spectroscopy. Based on the results, the CdO nanoparticles have cubic structure with the particles size of 27 – 60 nanometer. To investigate the photocatalytic properties of CdO nanoparticles, dye degradation effect in the presence of CdO nanoparticles and UV beam was studied in a batch reactor as a function of time at three different pH values. Studies showed that the optical absorption was decreased as a function of time. The photocatalytic reaction revealed that the dye degradation in methylene blue was speeded up with increasing the pH value.

**Keywords:** CdO nanoparticles, Methylene blue, Batch reactor, Dye degradation, UV beam.

## reparation and characterization of cobalt-manganese-cerium nanocatalyst for applying in the Fischer-Tropsch process and studying the operating conditions on the activity of the catalyst

Hesam Aldin Hashemzahi<sup>1,\*</sup>, Ali Akbar Mirzaei<sup>2,\*</sup>, Amin Behzadmehr<sup>3</sup>

1. PhD student of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.
2. Professor of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.
3. Professor of Mechanical Engineering, Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.

**Abstract:** One of the most important processes in the petrochemical industry is Fischer-Tropsch synthesis. In this process, the synthesis gas, which mainly contains H<sub>2</sub> and CO gases, is converted to a mixture of hydrocarbons. The Fischer-Tropsch process is a catalytic process that catalyst is an important and determining part of this process. Therefore, in this study, the cobalt-manganese-cerium tri-metal catalyst based on alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was prepared by the wet impregnation method. The optimal catalyst was identified using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and thermal gravimetry analysis (TGA) techniques. Surface area of the catalyst was measured by BET method. The fabricated catalyst was used to perform the Fischer-Tropsch process in a laboratory fixed-bed microreactor and the effect of operating parameters such as temperature, pressure, and feed ratio on the selectivity and activity of the catalyst were investigated. According to the results, temperature of 300 °C, pressure of 1 atm, and feed molar ratio of H<sub>2</sub> / CO = 1.1 were selected as the optimal operating conditions of the catalyst.

**Keywords:** Optimum Temperature, Pressure and Feed Ratio, cobalt-manganese-cerium catalyst, Fischer-Tropsch synthesis

## Synthesis and characterization of graphitic carbon nitride/kaolin nanocomposite for photocatalytic removal of nitrate from aqueous solutions

Elham Asadi<sup>1</sup>, Mohammad Hadi Ghasemi<sup>2,\*</sup>, Parviz Ahmadi<sup>3</sup>, Nahid Monajjemi<sup>4</sup>,  
Maryam Afsharpour<sup>5</sup>, Majid Baghdadi<sup>6</sup>

1. PhD student of Applied Chemistry Research Group, Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR) Tehran, Iran.
2. Assistant Prof. of Applied Chemistry Research Group, Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Tehran, Iran.
3. Instructor of Applied Chemistry Research Group, Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Tehran, Iran.
4. Ph.D student of Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran (CCERCI), Tehran, Iran.
5. Assistant Prof. of Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran (CCERCI), Tehran, Iran.
6. Associate Prof. of School of Environment, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

**Abstract:** Nitrate ion in water causes human poisoning and is very dangerous. Photocatalytic removal of nitrate from water and conversion to nitrogen gas is of great importance. In this study, heterogeneous nanocomposite g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/kaolinite, due to its natural kaolin substrate has been considered to nitrate reduction in the presence of UV light. The results of nanocomposite photocatalyst analysis using FTIR, SEM, EDS, and XRD instruments have clearly shown that the surface of the kaolin is covered by graphitic carbon nitride. In this work, the nitrate aqueous solution containing nitrate ion (50 ppm) was subjected to a photocatalytic reaction. Nitrate removal results showed the highest rate of nitrate degradation in the first 60 minutes compared with graphitic carbon nitride and kaolin individually. With the removal efficiency of 93.15% using the above method, the initial concentration of 50 ppm reaches 3.5 ppm, nitrate ion, which is below the permissible level of nitrate according to the World Health Organization standard. Therefore, the use of nanocomposite is a convenient choice to remove nitrate from water due to the simplicity of the preparation and commercial access to the raw materials required for synthesis, as well as high efficiency and selectivity to N<sub>2</sub> in nitrate degradation and non-contamination of effluent.

**Keywords:** Photocatalytic nanocomposite; Graphitic Carbon Nitride; Kaolinite; Nitrate Reduction; Water Treatment.

## Preconcentration and measurement of fenitrothion in water and vegetable samples using ultrasound-assisted emulsification microextraction based on applying low-density organic solvent

Faezeh Khalilian<sup>1,\*</sup>, Mohammad Rezaee<sup>2</sup>

1. Associate Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, College of Basic Science, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran.

**Abstract:** Insecticides can remain in the food products after using, and spread in the environment, surface soil and underground water. The existence of insecticides remainder in the food products is one of the most important concerns for consumers. They have undesirable effects to human health after a long time. In this research, simple and efficient ultrasound-assisted emulsification microextraction (USAEME) method was successfully developed based on applying low density organic solvents for the extraction and determination of fenitrothion insecticide in vegetable and water samples. Several factors influencing the extraction such as type and volume of extraction solvent, temperature, ionic strength, and centrifugation time were investigated and optimized. Under the optimum conditions, the calibration range was from 2.0 to 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  in water sample and from 0.02 to 20  $\text{mg kg}^{-1}$  in plant. The applicability of the proposed method was successfully evaluated by the extraction and determination of fenitrothion from some natural vegetable and water samples.

**Keywords:** Fenitrothion, Ultrasound-assisted emulsification microextraction, Gas chromatography instrument

## Preparation of heterogeneous magnetic nanocatalysts based on reduced graphene oxide with nickel and cobalt particles and investigation of its activity in Heck and sonogashira cross-coupling reactions and 4-nitrophenol reduction

Abdolreza Abri<sup>1,\*</sup>, Forough Matloubi<sup>2</sup>

1. Associate Prof. in Department of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran.

2. M.Sc. in Organic Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran.

**Abstract:** In this work, nickel and cobalt nanoparticles were synthesized with a green and one-pot method on graphene oxide substrate for reduction reaction of 4-nitrophenol, Heck and Sonogashira cross-coupling reactions. Several characterization techniques such as FTIR, FESEM, XRD, and VSM were employed to characterize the Co and Ni nanoparticle reduced graphene oxide composites which indicates that nickel and cobalt magnetic particles with a size of about 20-30 nanometers were uniformly anchored on graphene oxide nanosheets. In addition, results showed that incorporation of Co and Ni nanoparticles and GO produced much higher activity in cross-coupling and reduction reactions. The soft-ferromagnetic behavior of the RGO/Co<sub>x</sub>Ni<sub>100-x</sub> nanocomposite demonstrated the easy separable from the reaction mixture and several times reusable without losing its catalytic activity, Hence, the RGO/Co<sub>x</sub>Ni<sub>100-x</sub> composites can be a potential promising material to catalyze the cross-coupling reactions.

**Keywords:** Ni nanoparticle, Co nanoparticle, Graphene oxide, Heck cross-coupling reaction, Sonogashira cross-coupling reaction

## Evaluation of the influence of reduced graphene oxide (RGO) on improvement of Cu-MOF performance as electrocatalyst for oxygen reduction reaction in fuel cells

Seyed Ali Mousavi<sup>1</sup>, Mehdi Mehrpooya<sup>2,\*</sup>

1. Ph.D. candidate of energy systems engineering, Renewable Energies and Environmental Department, Faculty of New Science and Technologies, University of Tehran, Tehran, Iran.
2. Associate Professor in Renewable Energies and Environmental Department, Faculty of New Science and Technologies, University of Tehran, Tehran, Iran.

**Abstract:** The main target of this investigation is to synthesize several non-metallic electrocatalysts with desirable performance and suitable price, for oxygen reduction reaction at cathode side. For this purpose, five electrocatalysts including graphene oxide (GO), nitrogen and sulfur doped graphene oxide (NS-RGO), copper metal organic framework (Cu-MOF), 6% GO-Cu-MOF, and 8% NS-RGO-Cu-MOF are synthesized by hydrothermal method. In continue, in order to investigate the structure, activity, performance of synthesized electro catalysts, physical and electrochemical tests are employed, and obtained results are compared to the commercial 20% Pt/C. According to the physical tests outcomes, the structure of the synthesized electrocatalysts is uniform, and the layering is correctly performed. Besides it was found that the size of electrocatalysts is about of nanometer. Based on the electrochemical tests, amongst the synthesized electrocatalysts, 8% NS-RGO-Cu-MOF has the best chemical activity. The onset potential of this catalyst is obtained by -0.06 V vs Ag/AgCl. Also, the peak associated with oxygen reduction reaction is shown in -0.08 V, which the current density in this voltage is -4.8 mA/cm<sup>2</sup>. Besides, the number of transferred electrons (n) for 8% NS - RGO - Cu- MOF is computed to be 3.53, which indicates the reaction occurs near to the 4 electron pathway. The onset potential of 6% GO-Cu-MOF is gained by -0.11 V vs Ag/AgCl.

**Keywords:** Fuel cell, Oxygen reduction reaction, Electrocatalyst, Metal organic framework, Non- metallic base.

## Ultra trace determination of Ranitidine in drinking water, tablet, serum (blood), and human urine by a colorimetric method based on the aggregation of gold nanoparticles

Maryam Moradi<sup>1</sup>, Mahmoud Reza Sohrabi<sup>2,\*</sup>, Saeid Mortazavinik<sup>3</sup>

1. PhD student in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Aazd University, Tehran, Iran.

2. Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Aazd University, Tehran, Iran.

3. Asistant Prof. of inorganic Chemistry, Department of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Aazd University, Tehran, Iran

**Abstract:** This research introduces a simple, sensitive, and rapid ultraviolet- visible spectrophotometry method for determination of ultra-trace amount of Ranitidine (RAN) in several sample such as drinking water, tablet, serum (blood), and human urine using gold nanoparticles (AuNPs). The surface plasmon resonance (SPR) property of AuNPs and the interaction between RAN and AuNPs is the base of this method. The addition of RAN into AuNPs led to the aggregation of AuNPs. Transmission electron microscopy (TEM) proved aggregation of AuNPs in the presence of RAN. Also, the size of the nanoparticles distribution was evaluated by dynamic light scattering (DLS). The parameters that affect the absorbance such as pH, type and volume of buffer, AuNPs concentration, interaction time, ionic strength, and interfering ions were investigated and optimized. Linear range was obtained 25-300  $\mu\text{gL}^{-1}$  in the optimum conditions. Also, the correlation coefficient ( $R^2=0.9955$ ) and the limit of detection (LOD), and limit of quantification (LOQ) were equal to 1.45  $\mu\text{gL}^{-1}$ , and 1.63  $\mu\text{gL}^{-1}$ , respectively. In addition, the effect of interfering species was investigated. Eventually, the results showed that the proposed method had a high potential for rapid, sensitive, and accurate determination of RAN.

**Keywords:** Colorimetric, Ranitidine, Gold nanoparticles, Surface plasmon resonance, spectrophotometry, Ultra-trace

## **Electrically Conductive nanocomposite foam with electromagnetic wave absorption and shielding ability based on EPDM rubber and MWCNT: Effect of foam morphology and electrical conductivity**

**Hasti Bizhani<sup>1</sup>, Ali Asghar Katbab<sup>2,\*</sup>**

1. PhD student in Department of Polymer and Color Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.
2. Professor of Polymer Engineering, Department of Polymer and Color Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

**Abstract:** In the present study, electromagnetic wave absorber nanocomposite foams based on Ethylene-propylene-diene-monomer (EPDM) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) were fabricated using a chemical blowing agent and compression molding. Foam nanocomposites showed lower electrical percolation threshold and higher electromagnetic wave absorption compared to their solid counterparts. Above the percolation threshold, the foam nanocomposites show a shielding effectiveness of 28-45 dB in the X-band frequency range (8.2- 12.4 GHz). It was shown that the dominant shielding mechanism is absorption for the prepared foams. Also, the electromagnetic shielding effectiveness of the foam was insignificantly affected under repeated bending. Our results indicate the high potential of cross-linked EPDM/MWCNT foams as a lightweight electromagnetic wave absorber with high flexibility and deformability.

**Keywords:** Ethylene-propylene-diene-monomer, Multi-walled carbon nanotubes, Foams, Electromagnetic interference shielding, Electromagnetic wave absorber



## Comparison of solvent extraction and liquid membrane by using Cyanex301 for cobalt (II) extraction and recovery

Rezvan Torkaman \*

Nuclear Cycle Fuel Research School, Nuclear Science & Technology Research Institute, Tehran, Iran.

**Abstract :** In this study, the extraction of cobalt (II) ions from the chloride solution by using Cyanex301 as an extractant and two extraction methods such as solvent extraction and supported liquid membrane were investigated. The effect of different parameters such as pH of feed solution, concentration of Cyanex301 extractant, and stripping acid concentration were studied to determine the optimum conditions. For the liquid membrane process, the aqueous feed pH of 7.5 and 1 mol/l of Cyanex301 in the membrane phase were the best conditions for extraction, whereas the best extraction efficiency by using the solvent extraction method was achieved with 0.1 mol/L of Cyanex301 concentration. The extraction efficiency equal to 99.11% was achieved within 15 min by solvent extraction technique, while the maximum extraction of Cobalt equal to 44.76% was achieved within 180 min by means of liquid membrane. The result showed that the extraction of Cobalt by using the supported liquid membrane were not improved in comparison with using conventional solvent extraction method.

**Keywords:** Cobalt; Supported liquid membrane (SLM); Solvent extraction (SE); Cyanex301

## Synthesis of a new magnetic imprinted polymer prepared by chitosan-stabilized Pickering emulsion polymerization for and preconcentration of Nickel in fish samples: Optimization using Box-Behnken design, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies

Farkhonde Bazyar<sup>1</sup>, Alireza Taheri<sup>2,\*</sup>

1. M.Sc. student in Department of chemistry, Ilam branch, Islamic Azad University, Ilam, Iran

2. Assistant Prof. in Department of chemistry, Ilam branch, Islamic Azad University, Ilam, Iran

**Abstract :** In the present study, magnetic ion-imprinted polymer (MIIP) synthesized by Pickering emulsion polymerization has been introduced as a selective adsorbent for ultrasonic-assisted solid phase extraction and preconcentration of Nickel (II). At the first step 2-acetyl benzofuran thiosemicarbazone as a chelating agent and core-shell hydrophobic magnetic nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@OA$ ) were synthesized. The polymerization process was carried out in the presence of stoichiometric ratio of ligand-nickel ion, methacrylic acid, 2,2'-azobisisobutyronitrile, chitosan nanoparticles and core-shell hydrophobic magnetic nanoparticles as the template, functional monomer, radical initiator, stabilizer agent, and water/oil emulsion magnetic carrier, respectively. The synthesized ligand and polymer were also characterized by FTIR analysis, Optical microscopy, SEM, EDX, vibrating sample magnetometer, XRD, Nitrogen adsorption-desorption isotherms, and the static water contact angles. The stoichiometric ratio of ligand to metal ion was investigated by the mole ratio method. The optimum conditions of the experiment was obtained by the multivariable design of experiments (Box-Behnken design) as 46 min for ultrasonic time, 7.87 for pH and 78.85 mg for adsorbent dosage. The selectivity, reusability, equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies were also investigated in this research. Isotherm data of MIIPs well fitted the Langmuir model which indicated heterogeneous adsorption for Ni (II). Dynamic linear range, detection limit, and relative standard deviation (RSD) of the proposed method were reported as 0.001 –70 mg/l, 0.004 and 3.21%, respectively by atomic absorption technique. Trace determination of Ni (II) in some fish samples such as salmon, Tuna, Tilapia, butter fish was successfully carried out by the proposed method.

**Keywords:** Nickel (II) ion; Pickering emulsion polymerization; Magnetic ion-imprinted polymers; Box-Behnken design

## Ni(II) complexes immobilized on magnetic nanoparticles as an efficient semi-heterogeneous catalyst towards diastereoselective nitroaldol (Henry) reaction

Seyed Jamal Tabatabaei Rezaei<sup>\*1</sup>, Pooneh Sayarnezhad<sup>2</sup>, Shima Asghari<sup>2</sup>,  
Hamideh Aghahosseini<sup>3</sup>, Asemeh Mashhadi Malekzadeh<sup>4</sup>, Ali Ramazani<sup>5</sup>

1. Associate Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Zanzan University, Zanzan, Iran.
2. M.Sc. in Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Zanzan University, Zanzan, Iran.
3. Postdoctoral Researcher, Department of Chemistry, Faculty of Science, Zanzan University, Zanzan, Iran.
4. Ph.D. in Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Zanzan University, Zanzan, Iran.
5. Professor of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Zanzan University, Zanzan, Iran.

**Abstract:** Using magnetic and recyclable catalysts to promote selective C–C bond formation could help in the design of safer and “greener” chemical manufacturing process. This work describes the preparation of magneto Ni(II) complex ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA\text{-Pic}/\text{NiII}$ ) as a novel semi-heterogeneous system and the evaluation of their potential catalytic activity towards the Henry (nitroaldol) reaction between nitroethane and a variety of aldehydes in aqueous medium. The morphology and structural feature of the catalyst were characterized using different microscopic and spectroscopic techniques such as FT-IR, UV-Vis, TGA, SEM, TEM, ICP, XRD, XPS, and VSM. The  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA\text{-Pic}/\text{NiII}$  represented perfect catalytic efficiency and good diastereoselectivity for the nitroaldol reaction. Other notable advantages of this work include high stability and reusability of the catalyst, green reaction conditions, ease of separation of products, and cost-effectiveness. Also, this catalyst can be recycled by applying an external magnetic field and reused up to ten runs without significant loss of activity.

**Keywords:** Semi-heterogeneous catalyst; Ni(II) complex; Henry reaction; Green synthesis

## *Editorial Board*

H.R. Aghabozorg	Prof., Research Institute of Petroleum Industry
M.R. Jafari Nasr	Prof., Petrochemical Research and Technology Co.
A.A. Katbab	Prof., Polymer Science Faculty, Amirkabir University of Technology
M. Khosravi	Prof., Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, Tehran North Branch
H. Mahdavi	Prof., Department of Chemistry, University of Tehran
A.R. Mahjoub	Prof., Department of Chemistry, Tarbiat Modares University
M.R. Sohrabi	Prof., Faculty of Chemistry, University of Tehran
S. Taghvaei-Ganjali	Prof., Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, Tehran North Branch
R. Zadmand	Associate Prof., Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran

## *Advisory Board*

M.S. Abaei	Assistant Prof., Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran
A. Abbasian	Assistant Prof., Department of Chemistry, Islamic Azad University, Science and Research Branch
A. Abri	Associate Prof., Chemistry Department, Azarbaijan Shahid Madani University
B. Aghel	Assistant Prof., Department of Chemical Engineering, Kermanshah University of Technology
S.H. Ahmadi	Associate Prof., Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran
A. Ebrahimiyan	Associate Prof., Fouman Faculty of Engineering, College of Engineering, University of Tehran
N. Fallah	Assistant Prof., Amirkabir University of Technology
H. Fatoorechi	Assistant Prof., University of Tehran
M.R. Ganjali	Prof., University of Tehran
M.H.R. Ghoraiishi	Prof., Iran Polymer and Petrochemical Institute
M. Hadi Bidakhvidi	Associate Prof., Qom University
H. Honarkar	Assistant Prof., Iran Polymer and Petrochemical Institute
Y. Ipaktschi	Prof., Giessen University, Germany
A. Irandokht	Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry
G.R. Islampour	Prof., Kharazmi University
K. Kakaee	Prof., University of Maragheh
M. Karabi	Associate Prof., Iran Polymer and Petrochemical Institute
M. Malekzadeh	Associate Prof., Islamic Azad University, Tehran North Branch
M. Mirza Aghayan	Associate Prof., Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran
A. Moghaddasi	Associate Prof., Arak University
A. Moghimi	Prof., Imam Hossein University
H. Parastar Shahri	Associate Prof., Sharif University of Technology
S. Pirsaei	Associate Prof., Urmia University
F. Rahmani	Assistant prof., University of Kordestan
M. Rezapour	Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry
M. Saber Tehrani	Associate Prof., Islamic Azad University, Tehran North Branch
S. Sadeghassani	Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry
F. Salehirad	Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry
M.R. Sazegar	Associate Prof., Islamic Azad University, Tehran North Branch
S. Sedaghat	Prof., Islamic Azad University, Shahr-e-Qods Branch
A.A. Tarlani	Associate Prof., Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran

## Contents

- Application of nanoporous metal-organic frameworks as chemical sensors..... 171**  
Bahar Jeyhoon, Yeganeh Davoudabadi Farahani, Vahid Safarifard
- Amide bond formation by applying thermal shock and rapid identification of the products using ion mobility spectrometry ..... 172**  
Farshad Mirzaee Valadi, Hamed Bahrami, Manijeh Tozihi
- Methylene blue removal in a batch reactor using synthesized CdO nanoparticles ..... 173**  
Kasra Behzad, Parisa Attarzade, Afarin Bahrami
- Preparation and characterization of cobalt-manganese-cerium nanocatalyst in order to applying in the Fischer-Tropsch process and study the operating conditions on the activity of the catalyst ..... 174**  
Hesam Aldin Hashemzahi, Ali Akbar Mirzaei, Amin Behzadmehr
- Synthesis and characterization of graphitic carbon nitride/kaolin nanocomposite for photocatalytic removal of nitrate from aqueous solutions ..... 175**  
Elham Asadi, Mohammad Hadi Ghasemi, Parviz Ahmadi, Nahid Monajjemi, Maryam Afsharpour, Majid Baghdadi
- Preconcentration and measurement of fenitrothion in water and vegetable samples using ultrasound-assisted emulsification microextraction based on applying low-density organic solvent..... 176**  
Faezeh Khalilian, Mohammad Rezaee
- Preparation of heterogeneous magnetic nanocatalysts based on reduced graphene oxide with nickel and cobalt particles and investigation of its activity in Heck and sonogashira cross-coupling reactions and 4-nitrophenol reduction..... 177**  
Abdolreza Abri, Forough Matloubi
- Evaluation of the influence of using reduced graphene oxide (RGO) on improvement of Cu-MOF performance as electrocatalyst for oxygen reduction reaction in fuel cells..... 178**  
Mehdi Mehrpooya, Seyed Ali Mousavi

<b>Ultra trace determination of Ranitidine in drinking water, tablet, serum (blood), and human urine by a colorimetric method based on the aggregation of gold nanoparticles.....</b>	<b>179</b>
Maryam Moradi, Mahmoud Reza Sohrabi, Saeid Mortazavinik	
<b>Electrically Conductive nanocomposite foam with electromagnetic wave absorption and shielding ability based on EPDM rubber and MWCNT: Effect of foam morphology and electrical conductivity .....</b>	<b>180</b>
Hasti Bizhani, Ali Asghar Katbab	
<b>Comparison of solvent extraction and liquid membrane by using Cyanex301 for cobalt (II) extraction and recovery .....</b>	<b>181</b>
Rezvan Torkaman	
<b>Synthesis of a new magnetic imprinted polymer prepared by chitosan-stabilized Pickering emulsion polymerization for and preconcentration of Nickel in fish samples: Optimization using Box-Behnken design, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies .....</b>	<b>182</b>
Farkhonde Bazayr, Alireza Taheri	
<b>Ni(II) complexes immobilized on magnetic nanoparticles as an efficient semi-heterogeneous catalyst towards diastereoselective nitroaldol (Henry) reaction ..</b>	<b>183</b>
Seyed Jamal Tabatabaei Rezaei, Pooneh Sayarnezhad, Shima Asghari, Hamideh Aghahosseini, Asemeh Mashhadi Malekzadeh, Ali Ramazani	