

استخراج نقره از محلول عکاسی با استفاده از جاذب نانومتخلخل SBA-15 عاملدار شده با تریآمینفلوئورن

ليلا حاجي أقابابائي (*، عليرضا بديعي، مريم خردمند، محمد رضا گنجعلي ً و قدسي محمدي زياراني ﴿

۱– دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران ۲– استاد شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران ۳– کارشناس ارشد شیمی تجزیه، دانشکده علوم، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران ۴– استاد شیمی تجزیه، مرکز عالی الکتروشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران ۵– استاد شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهرا، تهران، ایران

دریافت: دی ۱۳۹۶، بازنگری: بهمن ۱۳۹۷، پذیرش: اسفند ۱۳۹۷

چکیده: در این پژوهش، سیلیکای نانومتخلخل SBA-15 با ۳-۲-(۲-آمینواتیل آمینو) اتیل آمینو] پروپیل تری متوکسی سیلان اصلاح شد. سپس، با پیوند مشتقی از فلوئورن بر سطح داخلی آن، سیلیکای نانومتخلخل SBA-15 عامل دار شده با مشتق تری آمین فلوئورن تهیه شد. برای شناسایی نمونهها روش های پراش پرتو ایکس (XRD)، جذب – واجذب گاز نیتروژن و طیف سنجی FTIR به کار گرفته شدند. سپس، قابلیت این ترکیب در استخراج کاتیون های نقره از محلول های آبی موردبررسی قرار گرفت. طیف سنجی جذب اتمی شعلهای برای تعیین غلظت یون ها در محلول به کار گرفته شد. اثر متغیرهایی مانند مقدار جاذب، زمان تماس، PH، غلظت یون فلزی و حضور یون های دیگر در محیط بررسی شدند. یون های نقره با استفاده از ۱۰ست میلی گرم جاذب و پس از ۱۰ دقیقه هم خوردن، به طور کامل استخراج شدند. داده های جذب با هم دماهای لانگمویر و فرندلیچ تجزیه و تحلیل و مشخص شد فرایند جذب از مدل هم دمای لانگمویر پیروی می کند. بیش ترین ظرفیت جاذب (۸/۱±)۳۵ میکروگرم نقره به ازای هر میلی گرم جاذب SBA-15 عامل دار شده به دست آمد. درنهایت، جاذب به طور موفقیت آمیزی در استخراج نقره از محلول عکاسی به کار برده شد.

واژەھاى كليدى: ترىآمين فلوئورن، سيليكاى نانومتخلخل SBA-15 ،استخراج نقره، محلول عكاسى

مقدمه

استخراج نقره از دو جنبه یکی ارزش اقتصادی و دیگر از نقطهنظر زیست محیطی اهمیت دارد. تخلیه پسابهای حاوی فلزهای سنگین مانند نقره به محیطزیست، منجر به خطرات و

عوارض متعددی برای موجودات و محیطزیست خواهد شد. مقدار فلزات سنگین در غلظتهای بیش از حد مجاز، آلودگی و خطرات زیست محیطی را بههمراه دارد که میتوانند عوارض گوناگونی برای انسان و سایر موجودات زنده بهوجود آورند. غلظت مجاز نقره

[«]عبدهدار مكاتبات: hajiaghababaei@iausr.ac.ir

برای تخلیه به محیطزیست ۰٫۱ تا ۱٫۰ mg/l اعلامشده است [۱]. ترکیبهای نقره به آهستگی از راه بافتهای بدن جذب می شوند و غلظت بسیار بالای آن باعث خواب آلودگی، گیجی، بی هوشی، کما و درنهایت مرگ می شود [۲].

از سوی دیگر، نقره به مقدار محدودی در طبیعت موجود است و کاربردهای متعددی در صنایع متفاوت دارد. مقدار مصرف نقره در کشورهای توسعه یافته بالاتر است و در سکهها و مصارف صنعتی به کار گرفته می شود. مصرف نقره در جهان به طور متوسط سالی ۲٫۵ ٪ افزایش داشته است [۳]. با توجه به اینکه منابع آن روزبهروز تهی میشوند، این ضرورت احساس میشود که به بازیافت آن اهمیت بیشتری داده شود. در حال حاضر، درصد زیادی از نیاز نقره دنیا از بازیافت محلولها و فیلمهای عکاسی، فیلمهای پرتو ایکس و جواهرات بهدست میآید [۴ تا ۶]. در کشور ایران هم هنوز روشهای سنتی ظهور عکس رایج است و این را با بررسی و آمارگیری از مراکز اصلی ظهور عکس میتوان دریافت. بنابراین، بررسی برای یافتن روشهای بهتر بازیافت نقره یا حذف مؤثر آن از پسابها قابل توجیه خواهد بود. دو روش رایج برای بازیافت و استخراج نقره، برقکافت و رسوبدهی هستند. روشهای برقکافت افزون بر قیمت تمامشده بالا و شرایط کاری سخت، در غلظتهای کمتر از ۲۰۰ mg/l کارایی پایینی دارند. در غلظتهای بالا نیز فرایند باید چند بار تکرار شود که نتیجه آن افزایش مصرف انرژی و صرف زمان بیشتر است. روشهای رسوبدهی بهنسبت ساده هستند و با اینکه هنوز موردتوجه هستند [۷]، اما سطح غلظتی لازم برای تخلیه پساب به محیطزیست را تأمین نمی کنند و مشکلاتی نیز دارند. امروزه تعداد زیادی جاذبهای تجاری مانند زغال، چوب، سیلیکاژل، بسپارها، لجن، پسماندهای کشاورزی و . . برای حذف به کار گرفته شده است. به طور کل، بیشتر این جاذب ها مشکلاتی مانند کارایی پایین، تولید لجن زیاد و ظرفیت جذب کم دارند. در میان جاذبهای موجود، نانوجاذبها ویژگی جالبی دارند، برای مثال، اتمهای بسیاری میتوانند بر سطح آنها جای بگیرند [٨]. تا به امروز تلاش قابل توجهی برای معرفی نانوجاذبهای جدید برای استخراج یا حذف نقره شده است [۹ تا ۱۵]. نوراسیکین

اتمان و همکارانش، یک غشای مایع تعلیقی با سیانکس ۳۰۲ را برای استخراج نقره از محلول عکاسی به کار گرفتند [۱۶]. در کار دیگری، پترووا و همکارانش از آهن مغناطیس برای بازیابی نقره از محلول عكاسى استفاده كردند [١٧]. جلاليان و همكارانش، با يک نانوجاذب مغناطيسي، يونهاي مس، طلا، نقره، پلاتينيم و پالادیم را استخراج کردهاند. این جاذب از صفحههای گرافن اکسید اصلاحشده با نانوذرههای مغناطیسی پوشش دادهشده با سیلیکا، تهیهشده است که اصلاح دوبارهای با همبسیار پلیپایرول-پلیتیوفن نیز بر آن انجامشده است. حضور گروههای عاملی شامل نیتروژن و سولفور در جاذب یاد شده، امکان استخراج کارامد یونها را فراهم کرده است [۱۸]. همچنین، جایکو پارک و همکارانشان در دانشگاه ملی هانیانگ کره، توانستند یونهای Ag⁺ را با مزوحفره سیلیکا عاملدار شده با تیول از محلولهای آبی استخراج کنند [۱۹]. ابراهیمزاده و همکارانش، نقره را با استفاده از دو جاذب نانوحفره آميني NH₂-MCM-41 و NH₂-SBA-15 از دو جاذب نانوحفره آميني استخراج و شرایط بهینه را تعیین و درنهایت این جاذب را برای استخراج نقره از محلول عكاسي بهكار گرفتند [۲۰]. فاطمه دادور و همكارانش، با روش استخراج فاز جامد توانستند بهطور همزمان سرب و نقره را استخراج کنند. در این پژوهش، ماده جاذب آلومینا، با سديمدوسيل سولفات و ليگاند آلي آليزارين رد- اس فعال شدند[11]. جمشيدى، با استفاده از نانومتخلخل NH₂-MCM-41 توانست روی و نقره را از محلولهای آبی استخراج کند [۱۴]. با توجه به ویژگی منحصربهفرد الکهای مولکولی نانوحفرهای SBA-15 مانند سطح ویژه زیاد، نظم زیاد حفرهها، بزرگ بودن اندازه حفرهها، شكل منظم و يكنواختى حفرهها، پايدارى گرمایی و آبگرمایی و ویژگی شیمیایی و فیزیکی مطلوب، در این کار پژوهشی، کارایی ترکیب نانومتخلخل سیلیکایی SBA-15 عامل دار شده با مشتق ترى آمينى فلوئورن در استخراج نقره موردبررسی قرار گرفت. ساختار مواد نانومتخلخل SBA-15 بەنسبت لانەزنبورى است. بەطورىكە نانوحفرەھاى ششوجھى با دیوارههای سیلیکاتی پیوسته جدا می شوند. پس از تهیه این تركيب، عاملهاى مؤثر بر فرايند استخراج ازجمله مقدار جاذب،

سال سیزدهم، شماره۲، تابستان ۹۸

زمان استخراج، اثر pH و اثر غلظت بهینه شد. سنجش مقدار نقره با روش طیفسنجی جذب اتمی شعلهای انجام شد. درنهایت استخراج نقره از محلول عکاسی مورد آزمایش قرار گرفت.

بخش تجربى

مواد

P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) ماده فعال در سطح بلوک همبسپار ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) از شرکت آلدریچ، پیش ماده معدنی سیلیکادار تترااتیل ارتو سیلیکات (TEOS)، فلوئورن $G_{13}H_{10}$ ، برم $(_{2}Br)$ ، ۳–[۲–(۲–آمینواتیل آمینو) اتیل آمینو] پروپیل تری متوکسی سیلان، تولوئن، اتانول، پاراتولوئن سولفونیک اسید، کربن تتراکلرید، سدیم تیوسولفات و کلریدریک اسید ۳۷ ٪ همگی از شرکت مرک تهیه شدند. نمک نیترات عناصر متفاوت مانند کروم، منگنز، منیزیم، کلسیم، نیکل، کبالت، کادمیم، نقره، آهن، مس، سرب و روی همگی از شرکت مرک تهیه شدند. محک تهیه شدند. محک نیترات عناصر محلول غلیظ نقره به غلظت ۱۹-۱۳ با حل کردن مقدار کافی از نمک نقره در آب مقطر تهیه شد. غلظتهای رقیق تر کافی از نمک نقره در آب مقطول تهیه شدند.

دستگاهها

بررسی ساختار مواد متخلخل تهیهشده، با طیفسنج پراش پرتو ایکس در گستره ۲θ از زاویه ۲۵، تا ۱۰ درجه به کمک دستگاه Bruker مدل D8-advance با منبع CuKα با اختلاف پتانسیل ۴۰ kV و شدت جریان ۳۰ mA انجام شد. بررسی جذب– واجذب نمونهها نسبت به نیتروژن با دستگاه Belsorp Mini II ساخت کشور ژاپن و شناسایی گروههای عاملی که بر سطح مزوحفره قرار گرفتهاند، با دستگاه IR مدل EQUINOX 55 شرکت قرار گرفتهاند، با دستگاه BRUKER (Germany) Agilent Technologies 5973 NetWork (USA) بر جرمی (Flame-AAS) انجام شد. طیف شعلهای (Flame-AAS) گرفته شد. دستگاه طیفسنج جذب اتمی شعلهای (Flame-AAS) مدل Ad-67/G، ساخت شرکت PG کشور انگلستان، با شعله هوا– استیلن برای اندازه گیری کاتیونها در طول موجهای مناسب به کار گرفته شد.

ماده نانومتخلخل SBA-15 براساس روشهای گزارششده، تهیه شد [۲۲ تا ۲۴]. برای این منظور، مقدار ۹۰ گرم P123 در ۲۷۰۰ گرم محلول کلریدریک اسید ۲ مولار حل و به واکنش گاه افزوده شد. محلول در دمای °۴۰ برای دو ساعت همزده شد. سپس، ۱۹۱٬۷۵ گرم TEOS به صورت قطره قطره به محلول افزوده و مخلوط بهدست آمده در این دما برای ۲۴ ساعت با همزن مکانیکی همزده شد. پس از آن دمای حمام را به ۲۰۰° رسانده و مخلوط بهدست آمده در این دما برای ۴۸ ساعت بدون همزدن نگه داشته شد. سپس، رسوب با صافکردن در خلاً جدا و با مقدار زیادی از آب مقطر شسته شد. رسوب بهدست آمده با حلال اتانول سوکسوله و برای ۶ ساعت در ° ۶۰۰ کلسینه شد. سیس، ۰٫۵ گرم SBA-15 در یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری به مدت ٣٠دقيقه تحت خلاً قرار داده شد تا آب جذبشده بهطور كامل جدا شود. سپس، ۸۰ میلیلیتر تولوئن خشک افزوده شد. پس از شروع بازروانی، ۳٫۵ میلی گرم پاراتولوئن سولفونیک اسید و ۱٫۴ گرم ۳- [۲- (۲- آمینواتیل آمینو) اتیل آمینو] پروپیل تری متو کسی سیلان به بالن افزوده شد. پس از ۲ ساعت بازروانی فراورده صاف و ۲ بار با اتانول شسته و در دمای C° ۱۰۰ برای ۱۲ ساعت خشک شد. فراورده نهایی یعنی ترکیب نانومتخلخل SBA-15 عاملدار شده با ۳–۲–۲–۲–آمینواتیل آمینو)اتیل آمینو]پروپیل تری متو کسی سیلان (T-SBA-15) با روش يساسنتز بهدست آمد.

تيهيه SBA-15 و عامل دار كردن آن با عامل ترى آمين (T-SBA-15)

تهيه ۹–برومو فلوئورن

۹-برومو فلوئورن براساس روش گزارششده توسط سمپی تهیه شد [۲۵]. ۵۰ میلیلیتر محلول مولار برم در کربن تتراکلرید، قطرهقطره به ۴٬۱۵ گرم فلوئورن در ۵۰ میلیلیتر کربن تتراکلرید، تحت پرتو فرابنفش با طول موج ۲۵۴ افزوده شد. پس از تبخیر حلال، جامد باقیمانده در اتانول داغ صنعتی بلورگیری مجدد شد و بلورهای سفید سوزنی شکل ۹-برومو فلوئورن بهدست آمد. نقطه ذوب بلورهای بهدست آمده در گستره ۱۰۲ تا ۲۵ ° ۱۰۴ اندازه گیری شد. طیف جرمی این ترکیب پیکهای m/e در

استخراج نقره از محلول عكاسى با استفاده از جاذب نانومتخلخل ...

۸۲ (HBr+11.8) و ۲۴۶ (C₁₃H₁₀Br+, 47.2) ۱۶۵(C₁₃H₉+,100). را نشان داد. در طیف FT-IR پیک ناحیه ۱۴۵۰ و ۱۴۵۰ و ۷۳۰ و سایر پیکهای مربوط به حلقه فلوئورن مشهود بود.

واكنش SBA-15 ترى آمين با فلوئورن (FT-SBA-15)

۲ گرم T-SBA-15 وزن شد، در یک بالن ۲۵۰ میلیلیتری به مدت ۳۰ دقیقه تحت خلاً قرار داده شد تا آب جذب شده به طور کامل جدا شود. سپس، ۸۰ میلیلیتر تولوئن خشک افزوده و اجازه داده شد تا بازروانی شروع شود. سپس، ۱٬۱۱ گرم ۹– برومو فلوئورن به بالن افزوده شد. پس از ۲۴ ساعت بازروانی فراورده صاف و در دمای اتاق خشک شد. ماده به دست آمده با حلال اتانول به مدت ۳ شبانه روز سوکسوله شد.

استخراج و بازیابی نقره

Ag⁺ ۱۰ mg/l محلول Ag⁺ ۱۰ mg/l با غلظت ۲۵ ml تهیه و به مقدار مناسب جاذب SBA-15 عامل دار شده به آن افزوده شد. مخلوط بهدست آمده به مدت ۱۰ دقیقه همزده و سپس، از کاغذ صافی عبور داده شد. درنهایت، کاغذ صافی با ۲۰ ml تیوسولفات M ۱ شسته شد. غلظت یون +Ag در محلول زیر صافی و محلول بازیابی با طیفسنجی جذب اتمی شعلهای تعیین شد.

نتيجهها و بحث

بررسی سیلیکای نانو متخلخل عاملدار شده با مشتق تریآمین فلوئورن

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس در زاویههای پایین SBA-15 و سطوح عاملدار شده را نشان می دهد. همه نمونهها انعکاس شدیدی مربوط به صفحه (۱۰۰) در زاویه θ ۲ اطراف SBA-15 دارند که این انعکاس بهطورعمومی برای SBA-15 SBA-15 دو پیک اضافی تشخیص داده می شود [۲۲]. برای SBA-15 دو پیک اضافی مربوط به صفحههای انعکاسی (۱۱۰) و (۲۰۰) مشاهده می شود که مجموع این صفحهها ساختار هگزاگونال دو بعدی با گروه

فضایی (p6mm) را تأیید میکند [۲۶].



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس در زاویه پایین SBA-15 و نمونههای عاملدار شده

در حالت T-SBA-15، شدت پیک (۱۰۰) پس از تثبیت گروههای آمین بر سطح به دلیل تفاوت در پراش از حفرهها و دیوارهها و پوشش نامنظم گروههای آلی بر نانوکانالها کاهش می یابد [۲۷]. پس از تثبیت فلوئورن در نمونه FT-SBA-15 نيز به همين دليل، شدت پيکها به مقدار زيادي كاهش می یابد. این مشاهدهها مشخص می كند كه ساختار هگزاگونالی SBA-15 تغییر نمی کند و دیواره حفرهها در طول اصلاح سطح حفظ می شود. توزیع اندازه حفرههای نمونهها با همدماهای جذب-واجذب مربوط در شکل ۲ ارائه شدهاند. همه نمونهها هم دماهای جذب نیتروژن نوع چهارم (IV) برگشت پذیر با پسماند از نوع ۱ H که با آیوپاک تعریف شده است را، نشان میدهند. یک جابهجایی در موقعیت در فشارهای نسبی کم وجود دارد. همچنین یک کاهشی در حجم گاز نیتروژن جذبشده پس از قرار گرفتن گروههای آمینوپروپیل و فلوئورن بر سطح دیده می شود. این موضوع اصلاح کانال های لولهای را نسبت به SBA-15 اولیه نشان میدهد.

نشریه پژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)

سال سیزدهم، شماره۲، تابستان ۹۸



شكل ۲ همدما جذب- واجذب براي (a) SBA-15 (b) (c) و T-SBA-15 (c) و (c) FT-SBA-15 (شكل داخل: منحني توزيع اندازه حفرهها)

جذب نیتروژن در فشارهای نسبی پایین مربوط به جذب تک $\rm N_2$ لایهای $\rm N_2$ است و تأییدی بر عدم حضور میکروحفرهها است. شکستگی تیز در ناحیه $\rm P/P_0$ از $\rm P/P$ تا $\rm P_2$ برای T-SBA-15 در شکستگی تیز در ناحیه $\rm P/P_0$ از $\rm P/P_2$ برای T-SBA-15 در مهم دماهای جذب– واجذب تراکم مویینگی در مزوحفره را نشان می دهد. این گستره به طور شفاف مربوط به قطر حفرههایی از موع مزوحفره است. توزیع اندازه حفرهها براساس شاخه واجذب به منحنیهای جذب– واجذب با روش HJB محاسبه می شود. با توجه مهم دماهای جذب– واجذب با روش HJB محاسبه می شود. با توجه به منحنیهای توزیع اندازه حفرهها در شکل ۲، توزیع اندازه حفره به منحنیهای توزیع اندازه حفرهها در شکل ۲، توزیع اندازه حفره مشاهده می شود. با توجه با ریکی برای SBA-15 اصلاح شده با گروههای آمینو و فلوئورن مشاهده می شود. یکنواختی مزوحفره در این نمونه های اصلاح شده مشاهده می شود. یکنواختی مزوحفره در این نمونه های اصلاح شده معدی اولیه حفظ می ایند و نشان می دهد که ساختار دیواره معدی اولیه حفظ مدا ست.

جدول ۱ قطر حفرہ (D_{BJH})، مساحت سطح (S_{BET}) و حجم حفرہ (D_{BJH}) و خدم خفرہ (خدہ ضخامت دیوارہ (sBA-15 (wt) و نمونہ های عامل دار شدہ

نمونه	D _{BJH} (nm)	$S_{BET} (m^2 g^{-1})$	V _{total} (cm ³ g ⁻¹)	w _t (nm)
SBA-15	۶,۱	۵۸۷	۰٫۷۸۰	۶,۲
T-SBA-15	۴,٧	۲۱۸	۰,۳۵۹	۲ _/ ۵
FT-SBA-15	٣٫٢	54	۰,۱۱۳	٨,٩

در مقایسه با SBA-15 کاهش قطر حفره ۱٫۴ نانومتر برای T-SBA-15 مشاهده می شود. همچنین کاهش قطر حفره حدود

۲٫۹ نانومتر برای FT-SBA-15 مشاهده می شود. عامل های ساختاری، مساحت سطح ویژه (BET)، قطر حفره (BJH) و حجم حفره در جدول ۱ داده شده است. تمایل به کاهش مساحت سطح، حجم حفره و قطر حفره درنتیجه عامل دار شدن داخل کانال های SBA-15 است، را نشان می دهد.

شکل ۳ طیفهای FT-IR نمونههای تهیهشده را نشان میدهد. در طیف SBA-15 نوار در ۳۴۳۴ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات کششی گروههای OH است. ارتعاشات کششی مربوط به Si-O به صورت دو نوار ظاهر می شود: یک نوار پهن و قوی در ۱۰۸۶ cm⁻¹ و یک نوار ضعیف تر در ۸۰۰ cm⁻¹ مشاهده می شود [۲۸]. فراوانی گروههای سیلانول در SBA-15 اولیه در سطح کانالهای مزوحفره وجود دارد که پس از پیوند گروههای آمینو شدت نوار ^۱-۳۴۳۴ cm کاهش می یابد. همچنین، در طیف T-SBA-15 نوارهای جذبی جدید در ۲۰ ۱۵۹۸ و ۲-SBA-15 ناشی از ارتعاشات خمشی گروههای N-H است. نوار ۲۹۳۰ cm هم به ارتعاشات کششی گروههای متیلن از زنجیره پروپیل آمین مربوط است. این نتایج مشخص میکند که گروههای پروپیل آمین با سطح SBA-15 پیوند دارند. در مورد نمونه فلوئورندار FT-SBA-15 نوارهای تیز در ۲۰ ۷۴۲ مربوط به ارتعاشات ساختاری حلقه C=C است. همچنین، نوارهای ضعیف در ۱۶۱۰ cm⁻¹ و ۱۴۴۹ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات از همین نوع است که پیوند فلوئورن با سطح را نشان میدهد.



شكل ۳ طيفهاى فروسرخ b) SBA-15، (a) T-SBA-15 (b) و (c) FT-SBA-15

بررسی اثر مقدار جاذب بر استخراج

از آنجاکه به کارگیری بیش از حد جاذب از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست، یافتن مقدار بهینه جاذب ضروری به نظر می رسد. به ۲۵ ۲۵ محلول ۱۰ mg/l نقره، مقادیر ۲، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم از SBA-15 عامل دار شده افزوده و به مدت ۱۵ دقیقه همزده و از روی کاغذ صافی عبور داده شد. درنهایت، غلظت یون +Ag در محلول زیر صافی با طیف سنجی جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. نتایج در شکل ۴ آورده شده است.



شكل۴ نمودار تغييرات درصد استخراج +Ag برحسب مقدار SBA-15 عامل دار شده

برپایه نتایج بهدست آمده استخراج با مقدار mg ۱۰ از مزوحفره عاملدار شده بهطور کامل کمی بوده و با افزایش بیشتر جاذب تغییری در مقدار استخراج بهدست نیامده است. در مقادیر کمتر جاذب، محلهای جذب در دسترس آنالیت کمتر از مقدار لازم خواهند بود و درنتیجه استخراج کامل بهدست نمی آید.

بررسی اثر زمان تماس بر استخراج

زمان تماس تأثیر بسیار زیادی در جذب یونهای فلزی دارد. تأثیر زمانبر بازده استخراج، با تهیه محلول ⁺Ag با غلظت N mg/l و افزودن mg ۱۰ جاذب SBA-15 عامل دار به ۲۵ ml ۲۵ از این محلول و همزدن در زمانهای متفاوت بین ۵ تا ۲۰ دقیقه، بررسی شد. پس از صاف کردن محلول، غلظت یون ⁺Ag در محلول زیر صافی با طیفسنجی جذب اتمی تعیین شد. نتایج این بررسی در شکل ۵ آورده شده است. این نتایج نشان می دهد، استخراج کمی یون در زمانهای بیشتر از ۱۰ دقیقه میسر است. با توجه به اینکه در هر استخراجی سرعت بیشتر و یا زمان کوتاهتر استخراج مطلوب است، در کارهای بعدی زمان ۱۰ دقیقه به عنوان زمان استخراج بهینه در نظر گرفته شد.





انتخاب pH مناسب برای استخراج +Ag یکی از مهم ترین فاکتورهای مؤثر بر فرایند استخراج، pH محلول است. برای بررسی اثر pH بر جذب یون نقره، ابتدا تعدادی محلول به حجم Ag حاوی ۱۰ mg/l یون +Ag تهیه شد.

این محلول با استفاده از نیتریک اسید و سدیم هیدروکسید رقیق درHfهای متفاوت تنظیم شد. سپس، به هر یک از محلولها ۱۰ mg جاذب SBA-15 عاملدار شده افزوده و به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد. محلول را از روی کاغذ صافی عبور داده و غلظت یون +A2 در محلول زیر صافی با طیفسنجی جذب اتمی تعیین شد. با توجه به شکل ۶ که نتایج این بررسی را نشان میدهد، مشخص است که این یون در تمامی Hfهای موردبررسی یعنی در گستره کستره ۴ تا ۷ بهدست آمده است. در Hfهای خیلی پایین به علت پروتونه شدن اتمهای نیتروژن موجود در جاذب عاملدار شده، برهمکنش جاذب و یون نقره کمی کاهشیافته است. در Hfهای بالا نیز امکان تبدیل یونهای نقره به هیدروکسید آن وجود دارد.



شکل۶ تغییرات درصد استخراج +Ag نسبت به تغییر pH محلول

بررسی تأثیر گروه عاملی جاذب SBA-15 بر استخراج نقره برای بررسی تأثیر اصلاح سطح SBA-15 بر بازده استخراج نقره، دو محلول نقره با غلظت N mg/l تهیه شد. به یک محلول مقدار ۱۰ میلی گرم از جاذب SBA-15 عامل دار نشده و به دیگری ۱۰ میلی گرم از جاذب SBA-15 عامل دارشده با مشتق تری آمین فلوئورن افزوده و هر دو به مدت N min همزده شدند. سپس، محلول ها صاف و غلظت نقره باقی مانده در آن ها اندازه گیری شد. درصد استخراج نقره با استفاده از SBA-15 اصلاح نشده تنها حدود ۶ ٪ بود، در حالی که SBA-15 عامل دار شده با مشتق تری آمین فلوئورن توانست نقره را با بازده بالای ۹۹ ٪ استخراج

کند. نتایج این بررسی نشان داد که عامل دار کردن جاذب با مشتق تری آمین فلوئورن، تمایل سطح جاذب را برای جذب نقره بهطور چشمگیری افزایش داده است.

بررسی تأثیر غلظت نقره بر ظرفیت جذب جاذب

برای این هدف، محلول هایی با غلظتهای ۲۰ تا ۱۰-۱۵۰۰ از جاذب در از نقره تهیه و m ۲۵ از این محلول ها با mg ۱۰ از جاذب در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ دقیقه در تماس قرار گرفت و مقدار یون استخراج شده اندازه گیری شد. نتایج آورده شده در شکل ۷ نشان می دهد که در یک مقدار ثابت از جاذب، مقدار نقره جذب شده بر جاذب با افزایش غلظت اولیه محلول نقره، افزایش می یابد اما در بالاتر از یک حدی دیگر نقره بیشتری جذب نمی شود. زیرا افزایش اولیه غلظت، باعث افزایش گرادیان غلظت شده و درنهایت مقدار نقره بیشتری نیز جذب می شود. در حالی که شده و درنهایت مقدار نقره بیشتری نیز جذب می شود. در حالی که جذب بیشتری نخواهد بود. این مقدار حدی همان بیش ترین ظرفیت جاذب است.



 Ag^+ شكل γ منحنى تغييرات ظرفيت جذب جاذب با افزايش غلظت

منحنیهای همدمای جنب سطحی رابطه تعادلی بین مقدار ماده جذب شده در واحد وزن جاذب (q) و غلظت تعادلی همین ماده در محلول (C_e) در دمای ثابت همدما جذب است. برای یافتن همدما جذبی این جاذب، محلولهایی با غلظتهای ۲۰ تا ۲۰ Mgl⁻¹ از نقره تهیه و ۲۵ ۲۱ از این

استخراج نقره از محلول عكاسي با استفاده از جاذب نانومتخلخل ...

محلولها با mg ۱۰ از جاذب در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ دقیقه در تماس قرار گرفت. سپس، مقادیر نقره جذب شده اندازه گیری و داده های جذب با هم دما لانگمویر و فرندلیچ تجزیه و تحلیل شدند.

در مدل لانگموئیر فرض می شود که جریان جذب سطحی شیمیایی، سرانجام به تشکیل یک لایه تک مولکولی بر سطح جاذب منجر شود و منحنی هم دمای جذب سطحی از بررسی تعادلی به دست می آید که میان آنالیت و تک لایه ای که به طور ناتمام تشکیل یافته، برقرار شده است. شکل خطی معادله لانگمویر می تواند به صورت معادله ۲ تعریف شود [۲۹]:

$$C_{e}/q_{e} = \frac{k_{d}}{q_{m}} + \frac{C_{e}}{q_{m}}$$
(7)

که در آن q_m حداکثر فضای موجود برای جذب یا ظرفیت جذب، \mathbf{q}_{e} غلظت تعادلی، \mathbf{k}_{d} ثابت تفکیک و \mathbf{q}_{e} مقدار آنالیت جذب شده بر واحد وزن جاذب است. برپایه این معادله، اگر تغییرات C₂/q نسبت به C رسم شود، خطی بهدست می آید که از شیب آن q_m و از عرض از مبدأ آن k_d را می توان به دست آورد. وضعیت خطی همدما جذبی لانگمویر (R² = • /۹۸۰) نشاندهنده پیروی پدیده جذب سطحی از الگوی لانگمویر است. عاملهای همدما لانگمیر در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به مقدار q_m که نشان دهنده حداکثر ظرفیت جذب جاذب است، مشخص می شود که هر گرم از این جاذب توانایی جذب ۳۵۷ میلیگرم نقره را دارد. دادههای جذب با استفاده از همدما فرندلیچ نیز تجزیه و تحلیل شدند. این مدل با فرض جذب بر سطوح غیریکنواخت همراه با برهم کنش بین مولکول های حل شونده و توزیع غیریکنواخت گرمای جذب بر سطح مشتق شده است. همدما فرندلیچ به شکل لگاریتمی به صورت خطی بر پایه معادله ۳ در می آید [۳۰].

$$Lnq_{\varepsilon} = Lnk_{f} + \frac{1}{n_{f}}LnC_{\varepsilon}$$
 (7)

Log C_e برای رسم همدما فرندلیچ باید Log q_e نسبت به C_e مسج رسم شود. با توجه به منحنی هم دمای بهدست آمده مشخص شد که فرایند جذب از مدل همدمای فرندلیچ پیروی نمی کند ($R^2=-1,9$ ۲۵). در واقع ضرایب همبستگی بهدستآمده از برازش دادهها با به کارگیری همدما فرندلیچ نشان دهنده نامطلوب بودن این مدل در تشریح رفتار جذب نقره بر جاذب موردنظر است. در جدول ۲ به عاملهای متفاوت همدما جذب فرندلیچ آورده شده است.

جدول۲ ضرایب همدما جذب خطی لانگمویر و فروندلیچ

q _m	K _d	R ²	عامل هاي همدما
way 1 %		9.4	
1 6 4 / 1 4	11.4	۷ • _/ ٦٨٠	لانگموير
K _f	$1/n_{\rm f}$	R ²	عاما رهاي همدما
۳۴,۶۵	• / ٣ ١ ١	۰,۹۲۵	فروندليچ

انتخاب نوع و حجم مناسب محلول بازیابی کننده

به منظور انتخاب نوع و حجم محلول مناسب برای بازیابی یون Ag⁺، ابتدا محلول این یون با غلظت ۱۰ mg/ تهیه شد. حجمهای یکسانی از محلول تهیهشده، هر یک بهطور جداگانه، با mg ۱۰ جاذب SBA-15 عاملدار شده به مدت ۱۰ دقیقه همزده و سپس، از روی کاغذ صافی عبور داده شدند. سپس، کاغذهای صافی با حجمهای ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلیلیتر محلول سدیم تیوسولفات M مرهای ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلیلیتر محلول سدیم تیوسولفات M در محلولهای بازیابی شده اندازه گیری شد. نتایج در جدول ۳ نشان میدهند که بازیابی با ۲۱ ۲۰ محلول سدیم تیوسولفات M بهطور کمی عملی است. سدیم تیوسولفات کمپلکس بسیار قوی با نقره تشکیل میدهد و آن را از جاذب جدا میکند.

جدول ۳ اثر حجم محلول بازیابی کننده بر بازده بازیابی نقره

محلول بازيابي كننده	حج _م محلول (ml)	درصد بازیابی
Na ₂ S ₂ O ₃ (1 M)	۱۵	۹۴,۴۱(±۱,۱۳)
Na ₂ S ₂ O ₃ (1 M)	۲.	$\Lambda_{1} V (\pm \cdot_{1} \Delta S)$
$Na_{2}S_{2}O_{3}(1 M)$	۲۵	$99_{0}(\pm \cdot 7)$
HNO ₃ (3 M)	۲۵	۷۱٫۲۴(±۰,۹۰)

حاجیآقابابائی و همکاران

بررسی قابلیت به کارگیری مجدد جاذب

در این پژوهش، قابلیت استفاده مجدد از جاذب موردبررسی قرار گرفت. جاذب SBA-15 عامل دار شده با مشتق تری آمین فلوئورن در چند چرخه جذب و واجذب نقره به کار گرفته شد. در هر چرخه، ۱۰ میلی گرم جاذب به ۲۵ میلی لیتر محلول ۱/mg ۱۰ نقره افزوده و ۱۰ دقیقه همزده شد. سپس، با استفاده از کاغذ صافی، جاذب از محلول جدا و با ۲۰ میلی لیتر محلول سدیم تیوسولفات ۱ مولار شسته شد. درنهایت، نتایج نشان دادند که ظرفیت جذب جاذب تا ۵ چرخه به تقریب ثابت بوده و در چرخههای بعدی به آهستگی کاهش یافته است.

بررسی مزاحمتها

اثر مزاحمت یونهای دیگر بر استخراج یون ⁺Ag بررسی شد. بدین منظور، چند محلول با حجم ۲۵ ml حاوی ۲۵ mg/l ۱۰ نقره تهیه و مقادیر مشخصی از عامل مزاحم به محلول اولیه افزوده و استخراج و بازیابی نقره انجام شد. در این بررسی، یون مزاحم به یونی گفته میشود که باعث تغییری بیش از ۵ ٪± در استخراج آنالیت شود. نتایج در جدول ۴ نشان میدهند که در بیشتر موارد، تا سطح قابل توجهی از غلظت کاتیونهای بررسیشده مزاحمتی در استخراج گونه اصلی وجود ندارد. این نتایج تأیید میکنند که جاذب مورداستفاده، گزینش پذیری خوبی نسبت به یون نقره دارد. نظریه اسید–باز سخت و نرم پیرسون، برهمکنش بین ⁺Ag در نقش اسید لوئیس و گروههای پروپیل آمین پیوند خورده داخل حفره مزوحفره به عنوان باز لوئیس را توضیح میدهد. نتیجه مشابه در بررسیهای دیگر مشاهدهشده است [۳].

کاربرد روش در محلول عکاسی

برای بررسی امکان کاربرد روش پیشنهادی در نمونه حقیقی، این روش برای محلول عکاسی بهکارگرفته شد. به این منظور، ۵۰ ml از محلول عکاسی با ۲۰ mg از جاذب به مدت ۱۰ دقیقه در تماس قرار گرفت و سپس، صاف شد. غلظت نقره در محلول عکاسی پیش و پس از استخراج به روش افزایش استاندارد

اندازه گیری شد. بدین منظور، در ۵ بالن ۵۰ میلی لیتری مقدار ۱۰ ml از محلول عکاسی ریخته و سپس، مقادیر مشخصی از محلول استاندارد نقره به آن افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. جذب تمام محلولها در طول موج بیشینه نقره، با دستگاه جذب اتمی شعلهای اندازه گیری و برای محاسبات غلظت نقره استفاده شد. نتایج در جدول ۵ مشخص می کند که جاذب نقره استفاده شد. نتایج در محلولهایی با بافت پیچیده یا شلوغ نیز می تواند مؤثر باشد و مقدار قابل توجهی یون نقره را با بازده بالای ۹۵ ٪ از محلولهای عکاسی استخراج کند.

جدول۴ اثرحضور سایر یونها بر استخراج نقره

درصد بازيابہ نقرہ	مقدار يون افزودهشده	یونهای افزودهشده
J (S). J	(mg/l)	به محلول
$99_{1}(\pm \cdot \beta)$	1	Zn ²⁺
۹۸٫۳(±۰٫۹)	۶.	Pb^{2+}
$(\Delta_{1})(\pm \cdot_{2}\Delta)$	٨٠	Cd^{2+}
$(\lambda_{i} + (\pm \cdot_{i} \lambda))$	۱۵۰	Co ²⁺
$\Lambda_{/} \Upsilon(\pm \cdot_{/} Y)$	۱۵۰	Mg ²⁺
$\Lambda_{1/2}(\pm \cdot_{1/2})$	۱۵۰	Mn ²⁺
$ P(A_{/}, A_{/}) $	۱۰۰	Cr ³⁺
$(V_{i}V_{j})$	۱۰۰	Ni ^{2 +}
۹۹٫۴(±۰٫۶)	۱۵۰	Ca ²⁺
$(\mathbf{P}_{1}, \mathbf{P}_{2})$	۱۰۰	Fe ²⁺
۹۹٫۵ ($\pm \cdot$ ٫۸)	۱۰۰	Cu ²⁺

جدول ۵ استخراج نقره از محلول عکاسی

درصد استخراج نقره	غلظت نهایی نقره (mg/l)	غلظت اوليه نقره (mg/l)
۹۵,۳(۰,۱)	• ،۵(۲,۰)	الف(۲٫۴) ۷٫۰۱
تکرار اندازهگیری است.	RSD% بر اساس سه با	^{الف} مقادیر داخل پرانتز

نتيجه گيرى

در این پژوهش، پس از تهیه ترکیب نانومتخلخل SBA-15 عامل دار شده با مشتق تری آمین فلوئورن، قابلیت کاربرد آن برای حذف سریع و ساده مقادیر جرئی یون +Ag برای نخستین

استخراج نقره از محلول عكاسي با استفاده از جاذب نانومتخلخل

۹۵ ٪ از محلول عکاسی استخراج شد.

یژوهش حاضر با حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خميني (ره) شهرري به اجرا در آمده است. بدينوسيله از آن واحد دانشگاهی تقدیر و تشکر به عمل میآید.

- [1] Modi, A.; Shukla, K.; Pandya, J.; Parmar, K.; J. Emerg. Tech. and Adv. Engin. 2, 599-606, 2012.
- [2] Hosoba, M.; Oshita, K.; Katarina, R.K.; Takayanagi, T.; Oshima, M.; Motomizu, S.; Anal. Chim. Acta. 639, 51-56, 2009.
- [3] Mehboob, M.; Ali, M.; Ahmed, I.; Wasay, A.; Raza, R.; Ramzan, S.; Ahmed, F.; J. of Sci. Technol. 6(2), 79-81, 2016.
- [4] Ajiwe, V.I.E.; Anyadiegwu, I.E.; Sep. Purif. Technol. 18, 89-92, 2000.
- [5] Okorosaye, K.O.; Jack, I.R.; Am. J. Sci. Ind. Res. Sci. 3, 390-394, 2012.
- [6] Lakshmi, B.K.M.; Hemalatha K.P.J.; Front. Environ. Microbio. 2(6), 45-48, 2016.
- [7] Galarpe, V.R.K.R.; Leopoldo, G.D.; Eng. Technol. Appl. Sci. Res. 7(5), 2094-2097, 2017.
- [8] Liu, Y.; Liang, P.; Guo, L.; Talanta 68, 25-30, 2005.
- [9] Pourreza, N.; Rastegarzadeh, S.; Larki, A.; J. Industrial. Eng. Chem. 20, 127-132, 2014.
- [10]Huang, W.; Liang, Y.; Deng, Y.; Cai, Y.; He2, Y.; Microchim. Acta. 46, 4671-4677, 2017.
- [11]Ganjali, M.R.; Daftari, A.; Hajiaghababaei, L.; Badaei, A.R.; Saberyan, K.; Ziarani, G.M.; Moghimi, A.; Water Air Soil Pollut.

بار بررسی و اثبات شد. نتایج نشان دادند که استخراج نقره در زمان بهنسبت کوتاه ۱۰ دقیقه و در گستره بهنسبت وسیع pH امکان پذیر است. دادههای جذب با استفاده از هم دماهای لانگمویر سیاسگزاری و فرندلیچ تجزیه و تحلیل شدند و مشخص شد فرایند جذب از مدل همدمای لانگمویر پیروی می کند. بیش ترین ظرفیت جذب جاذب SBA-15 عامل دار شده (۲۱/۸ میلی گرم نقره برگرم SBA-15 میلی گرم نقره ا جاذب بهدست آمد. درنهایت یون نقره با بازده قابل قبول بالای

مراجع

173, 71-80, 2005.

- [12]Salmani, M.; Ehrampoush, M.; Jahromi, M.; Askarishahi, M.; J. Environ. Health. Sci. Eng. 11, 21-27, 2013.
- [13]Ganjali, M.R.; Hajiaghababaei, L.; Norouzi, P.; Pourjavid, M.R.; Badaei, A.R.; Saberyan, K.; Ghannadi maragheh, M.; Salavati-Niasari, M.; Ziarani, G.M.; Anal. Lett. 38, 1813-1821, 2005.
- [14] Jamshidi Ghadikolaei, N.; Bahramifar, N.; Ashrafi, F.; Res. J. App. Sci. Eng. Tech. 6, 26-32, 2013.
- [15]Li, X.; Wang, Y.; Cui, X.; Lou, Z.; Shan, W.; Xiong, Y.; Hydrometallurgy 176, 192-200, 2018.
- [16]Othman, N.; Mata, H.; Goto, M.; J. Membr. Sci. 282, 171-177, 2006.
- [17]Petrova, T.M.; Karadjova, V.A.; Fachikov, L.; Hristov, J.; Int. Rev. Chem. Eng. 4, 373-378, 2012.
- [18] Jalilian, N.; Ebrahimzadeh, H.; Akbar Asgharinezhad, A.; Molaei, K.; Microchim. Acta. 184, 2191-2200, 2017.
- [19]Hyunjung, K.; Jaikoo, P.; Hanyang University, International Conference on Biology, Environment and Chemistry IPCBEE, 24, 2012.
- [20] Ebrahimzadeh, H.; Shekari, N.; Tavassoli,

سال سیزدهم، شماره۲، تابستان ۹۸

N.; Amini, M.M.; Adineh, M.; Sadeghi, O.; Microchim. Acta. 170, 171-178, 2010.

[21]*

- * دادور، فائضه، پایاننامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشکده علوم، دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۹۵).
- [22]Zhao, D.; Huo, Q.S.; Feng, J.L.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D.; J. Ar. Chem. Soc. 120, 6024-6036, 1998.
- [23]Badiei, A.; Goldooz, H.; Ziarani, G.M.; Appl. Surf. Sci. 257, 4912-4918, 2011.
- [24]Hamoudi, S.A.; Nemr, E.; Belkacemi, K.; J.Collo. Inter. Sci. 343, 615-620, 2010.
- [25]Sampey, J.R.; Reid, E.E.; J. Am. Chem. Soc. 69, 234-235, 1947.

- [26]Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D.; Science 279, 548-552, 1998.
- [27]Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ko, C.H.; Ryoo, R.; Chem. Mater. 12, 1961-1968, 2000.
- [28]Socrates, G.; "Infrared and raman characteristic group frequencies" New York, USA; John Wiely, 3rd ed., 2004.
- [29]Langmuir, I.; J. Am. Chem. Soc. 38, 2221-2295, 1916.
- [30]Freundlich, H.M.F.; Z Phys. Chem. 57, 385-471, 1906.
- [31]Lam, K.F.; Chen, X.; Fong, C.M.; Yeung, K.L.; Chem. Commun. 7, 2034-2036, 2008.



Extraction of silver from photography solution by using of nanoporous SBA-15 adsorbent functionalized with tri¬amine fluorine

Leila Hajiaghababaei^{1,*}, Alireza Badiei², Maryam Kheradmand³, Mohammad Reza Ganjali⁴, Ghodsi Mohammadi Ziarani⁵

1. Associate Professor of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, College of Science, Yadegar -e- Imam Khomeini (RAH) Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2. Prof. of Inorganic Chemistry, School of Chemistry, University College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran

 Master of Science in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, College of Science, Yadegar -e- Imam Khomeini (RAH) Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

4. Prof. of Analytical Chemistry, Center of Excellence in Electrochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tehran, Tehran, Iran

5. Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran

Recieved: January 2018, Revised: February 2018, Accepted: March 2018

Abstract: In this research, nanoporous silica SBA-15 was modified with 3-[2-(2-amino ethyl amino) ethyl amino] propyl trimethoxysilan. Then, a fluorene derivative was grafted on inner surface and triamine fluorene functionalized nanoporous SBA-15 was synthesized. The resultant material was characterized by X-ray diffraction, N2 adsorption-desorption measurements, infrared spectroscopy for investigation of porosity and functional groups of mesoporous silica. This material was used for extraction of silver in aqua solution. Flame atomic absorption spectrometry was used to determine the ions concentration in the eluted solution. The effect of several variables, such as amount of adsorbent, contact time, pH, metal concentration, and presence of other metals in the medium have been studied. Silver ions was completely extracted using 10 mg of adsorbent after 10 minutes. The experimental data were analyzed using the Langmuir and Freundlich adsorption models and the data was found to fit well into the Langmuir model. The maximum adsorbent capacity was determined $357.14 (\pm 1.8) \,\mu g$ silver per each milligram of functionalized SBA-15 adsorbent. Finally, the adsorbent was used successfully for extraction of silver from photography solution.

Keywords: triamine fluorene, nanoporous silica, SBA-15, silver extraction, photography solution

^{*}Corresponding author Email: lhajiaghababaei@iausr.ac.ir