



مطالعه پیش تغلیظ برای مقادیر ناچیز مس (II) در پساب‌های صنعتی توسط عامل دار شدن نانو گرافن اکساید با آمونیم پیرولیدون دی تیو کاربامات و اندازه‌گیری طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای

علی مقیمی

دانشگاه آزاد اسلامی واحد ورامین - پیشوا، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۴/۱۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۵/۱۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۶/۱۸

چکیده

در این پروژه تحقیقاتی، ابتدا گرافیت اکساید، سنتز و با استفاده از روش های FT-IR و الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) شناسایی گردید. همچنین از گرافیت اکساید، گرافن اکساید سنتز و با استفاده از روش های طیف سنجی FT-IR و الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) و تصاویر SEM شناسایی گردید. سپس گرافن اکساید توسط آمونیم پیرولیدون دی تیو کاربامات به روش رفلکس عامل دار شد و شناسایی آن با استفاده از روش های طیف سنجی FT-IR، تصاویر SEM و الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) انجام گرفت. از روش استخراج فاز جامد، برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری مقادیر ناچیز یونهای کادمیم (II) در نمونه های آبی به وسیله نانوگرافن اکساید عامل دار شده با آمونیم پیرولیدون دی تیو کاربامات استفاده شد. اندازه‌گیری غلظت یونها در محلول به روش طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای انجام گرفت. پارامترهای مؤثر بر استخراج که عبارتند از: مقدار جاذب، مقدار و نوع حلال شوینده، زمان استخراج، اثر pH و اثر سایر کاتیونها و ... بهینه شدند. ماکزیم ظرفیت جاذب ۰/۳۲۰ میکروگرم کادمیم (II) به ازاء یک گرم جاذب بدست آمد. فاکتور تغلیظ ۲۰ و مقدار LOD روش ۷/۵ میکروگرم بر لیتر بدست آمد. محدوده خطی روش ۱۰-۰/۰۱ mg/L و انحراف استاندارد نسبی ۰/۸٪ بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: گرافن اکساید، سنتز، عامل دار شدن، مس، استخراج فاز جامد، آمونیم پیرولیدون دی تیو کاربامات.

۱. مقدمه

در اکتبر ۲۰۰۴ آندره گایم و کنستانتین نوسلوف از دانشگاه منچستر نشان دادند که می‌توان یک تک لایه از گرافیت را جدا کرد و آن را به شکل دیگری تبدیل نمود و ویژگی‌های الکتریکی برخی لایه‌ها را نیز تعیین نمود. بدین ترتیب در جامعه علمی فیزیک یک شگفتی به وجود آمد.

*عهده‌دار مکاتبات: علی مقیمی

نشانی: دانشگاه آزاد اسلامی واحد ورامین - پیشوا، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تلفن: ۰۷۱۳۳۵۴۵۰۱-۷ پست الکترونیک: E-mail: alimoghimi@iauvaramin.ac.ir

این تک لایه از گرافیت، گرافن نامیده شد [۱]. در جولای ۲۰۰۵ این دو محقق اندازه گیری های الکتریکی روی این تک لایه را منتشر کردند [۲، ۳۲-۶].

در سال ۲۰۰۷ فیلز سنکال و همکارانش بر روی سنتز جاذب پلیمری جدید و استفاده از آن در پیش تغلیظ کادمیم و مس در نمونه های آبی کار کردند. در این کار، رزین تیواوره سولفون آمید، سنتز و شناسایی شد و به عنوان یک ماده جذبی جدید برای اندازه گیری های مس و سرب در نمونه آب مورد استفاده قرار گرفت. بهینه سازی شرایط تجربی مانند: pH، مقدار رزین، زمان تماس، حجم نمونه اول و حجم شوینده نهایی انجام شد. طیف سنجی جذب اتمی شعله ای برای اندازه گیری مقادیر ناچیزی از فلز استفاده شد. در نتیجه بازیابی های ۶۰۰ و ۳۶۰ بدست آمد و روش پیشنهادی برای مس و سرب غنی سازی شد [۳].

در سال ۲۰۱۱ ولایچامی و همکارش بر روی جداسازی فاز جامد و پیش تغلیظ مس و نیکل و روی در نمونه های آبی بوسیله جاذب نانوتیوب کربنی باردار شده با دی (۲-اتیل هگزیل فسفریک اسید) و تری اکتیل فسفرین اکساید کار کردند و بازیابی یون ها توسط اسید نیتریک ۲ مولار و اندازه گیری توسط دستگاه جذب اتمی انجام شد. حد تشخیص برای $50 \mu\text{g/L Cu (II)}$ برای $40 \mu\text{g/L Ni (II)}$ و برای $60 \mu\text{g/L Zn(II)}$ حاصل شد. فاکتور تغلیظ روش ۲۵ و ظرفیت ستون $4/9 \text{ mg/g}$ برای مس و $4/78 \text{ mg/g}$ برای نیکل و $4/82 \text{ mg/g}$ برای روی بدست آمد و همچنین RSD روش کوچکتر از ۱۰ درصد حاصل شد [۴]. در سال ۲۰۱۲ توسط آنجو بهالوترا با روش پلاروگرافی برای پیش تغلیظ بیسموت (II) و مس (II) در نمونه های آبی با استفاده از ۲۱ تیازولی لازو نفتول که حد تشخیص برای مس (II) برابر $0/77 \mu\text{g/L}$ و برای بیسموت (II) $0/85 \mu\text{g/L}$ بدست آمد و همچنین دامنه pH آن ۹-۷/۲ برای بیسموت دامنه pH ۷-۴ برای مس بدست آمد [۴]. در سال ۲۰۱۴ ریدارول و همکارانشان توسط استخراج فاز جامد یون مس و کادمیم را در نمونه چای سبز بوسیله XAD-۴ عاملدار شده با ۲ هیدروکسی بنزالدهید تیوسیمی کاربازون انجام شد، که اندازه گیری این یون های فلزی توسط طیف سنجی جذب اتمی کوره انجام شد، شرایط بهینه بدست آمده $\text{pH} = 4$ و از حلال شوینده اسید نیتریک ۲ مولار استفاده شد و حد تشخیص برای مس (II) برابر $0/87 \mu\text{g/L}$ و کادمیم (II) $0/95 \mu\text{g/L}$ بدست آمد [۵]. در این پژوهش برای پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر ناچیز یون های سرب (II) در نمونه های آبی از عامل دار شدن نانو گرافن اکساید جهت بهبود عمل استخراج استفاده شد. اندازه گیری غلظت یون Cu^{2+} در محلول های آبی به روش طیف سنجی جذب اتمی شعله ای انجام گرفت.

۲. بخش تجربی

۲-۱. دستگاه ها و وسایل مورد نیاز

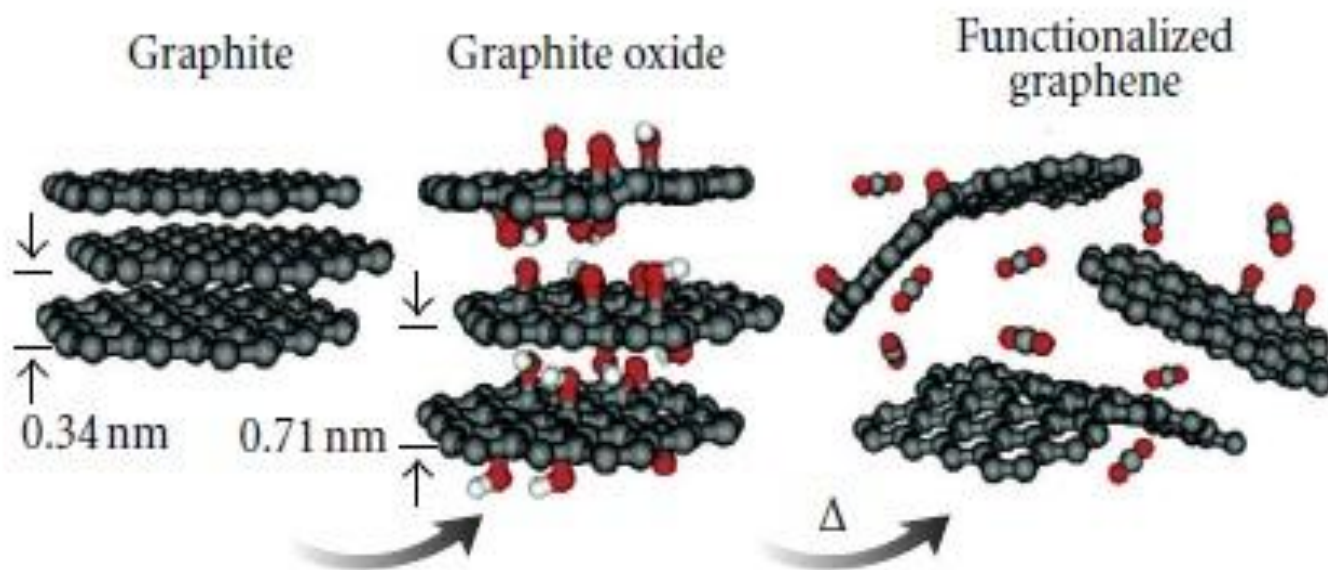
هیتر استیر و همزن مغناطیسی مارک AREX ترازوی دیجیتالی با دقت ۳ رقم اعشار مدل CY۳۶۰ از شرکت CITIZEN ساخت کشور Poland دستگاه سانتریفیوژ مارک Hettich و مدل ۳۲ A TOFIX دستگاه pH متر مارک HANNA و مدل HIA۳۱۴۱ دستگاه التراسونیک (Ultrasonic Cleaner) کمپانی ELMA آلمان دستگاه آون خلاء مدل Memert، ساخت کشور آلمان شیکر مدل azma Fan، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM، مدل ۳۲۰۰ EM و ساخت شرکت KYKY، اسپکتروفتومتر FT-IR مدل Broker Tensor، دستگاه طیف سنجی جذب اتمی شعله ای مدل AA ۶۷۰-و مارک Shinadza با سوخت هوا- استیلن مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه طیف سنجی پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) مدل PW ۱۸۰۰ و ساخت کارخانه PHILIPS.

۲-۲. مواد مورد نیاز

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

۲-۳. عامل دار کردن گرافن اکساید

۰/۱ گرم از نانو گرافن اکساید را توسط ترازو توزین کرده و داخل بشر ۲۵۰mL بشر ریخته شده سپس ۰/۱g از لیگاند آمونیم پیرو لیدون دی تیو کاربامات توسط ترازو توزین شده و داخل بشر ریخته شده و به مواد ۲۰۰mL آب دیونیزه اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۱۳۰۰۰ دور در دقیقه در هموژنایزر قرار داده سپس ۰/۲g KOH توسط ترازو توزین شده و به مواد هموژن شده اضافه شده و مواد به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج التراسونیک با توان ۱۴۰ وات قرار گرفت. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰°C رفلکس شد و توسط آب و اتانول شسته و خشک شد (شکل ۱). با توجه به طیف IR مشخص شده است که گروه های آمین روی نانو جاذب جایگزین شده اند. [۶].

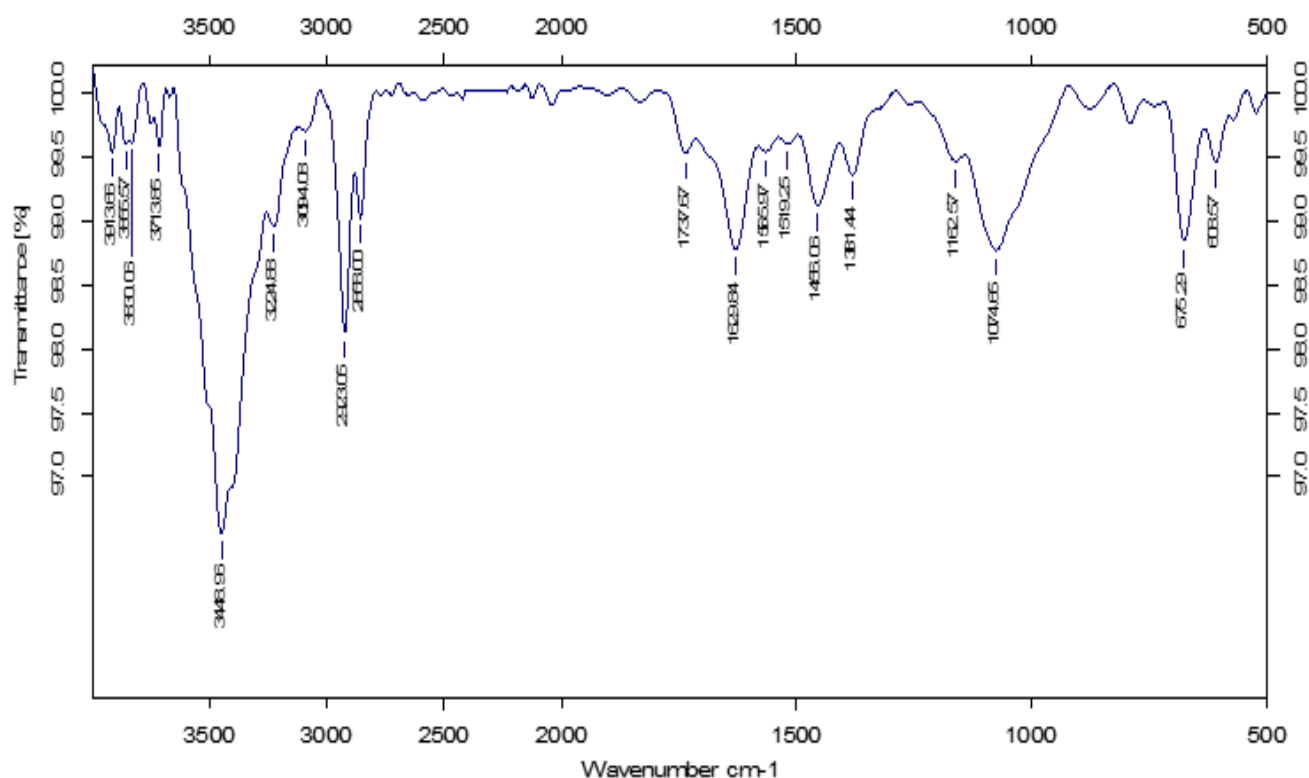


شکل ۱. عامل دار شدن گرافن اکساید

۲-۴. استخراج و بازیابی Cu^{2+}

روش استخراج و بازیابی یون مس به وسیله گرافن اکساید عامل دار شده به شرح زیر می باشد: ۵۰mL از محلول ۰/۲ppm که در pH=۶ نسبت به Cu^{2+} تنظیم شده را تهیه کرده و مقدار ۵mg گرافن اکساید عامل دار شده به آن اضافه گردید. مخلوط حاصل را به مدت ۱۵ دقیقه

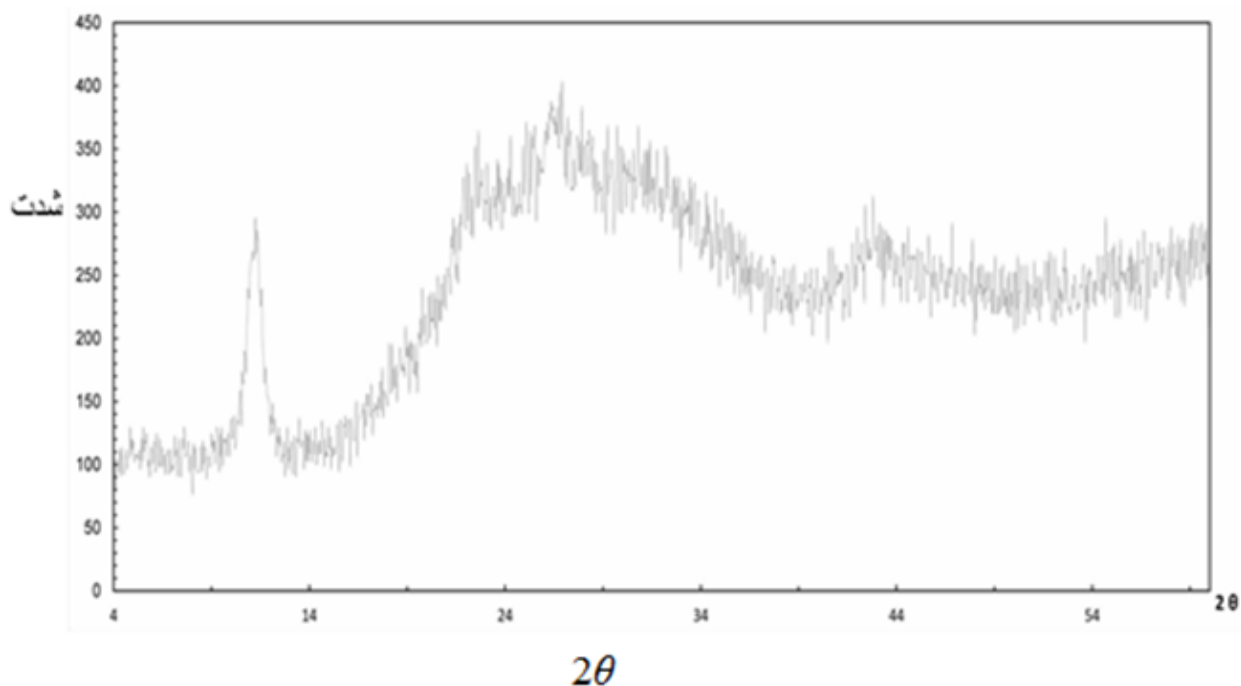
توسط همزن مغناطیسی همزده و سپس سانتریفیوژ شده و در نهایت جاذب را با ۸mL اسید نیتریک ۲M شسته شده و غلظت یون Cu^{2+} در محلول سانتریفیوژ شده به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای تعیین گردید. در شکل (۲) طیف FT-IR نمونه گرافن اکساید عامل دار شده آورده شده است. در طیف FT-IR این نمونه نوار شاخص 3448cm^{-1} ، مربوط به گروه OH گرافن اکساید است و پیک های 2858cm^{-1} و 2923cm^{-1} مربوط به گروه های متقارن و نامتقارن CH_2 است که در گرافن اکساید عامل دار شده پیوند زده شده است و پیک 1162cm^{-1} مربوط به اضافه شدن گروه آمینی به گرافن اکساید است. همچنین شدت C-O در 1074cm^{-1} کاهش یافته است نسبت به طیف FT-IR گرافن اکساید، ترکیب آمونیم پیرولیدون دی تیو کاربامات روی گرافن اکساید سنتز شده باند شده است پیوند C=N حلقه در ناحیه 1629 قرار گرفته است و پیوند N-H به خوبی در ناحیه 3444 قرار گرفته است و پیوند C=C در ناحیه $1555/97$ قرار گرفته است و با توجه به نتایج به دست آمده مشخص است که این ترکیب به خوبی با گرافن اکساید باند شده است.



شکل ۲. طیف FT-IR گرافن اکساید عامل دار شده

۲-۵. پراش اشعه ایکس XRD گرافن اکساید عامل دار شده

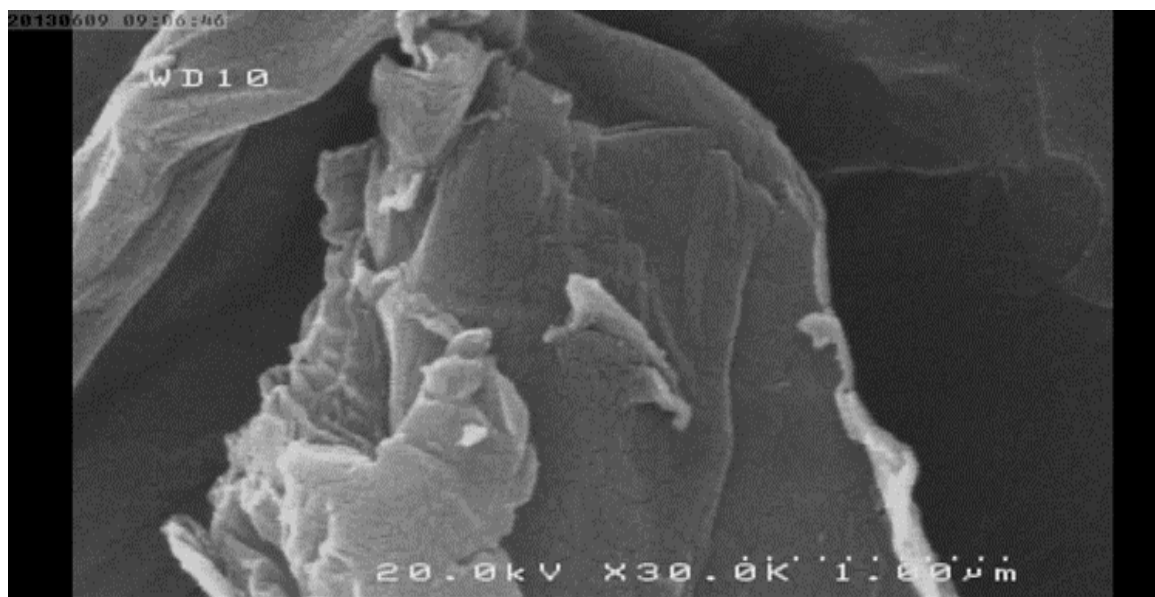
طیف XRD این ترکیب در شکل ۳ نشان داده شده است. در طیف XRD پیک مشاهده شده، با پیک های مربوط به فاز ترکیب گرافن اکساید به طور کامل همخوانی دارد و با توجه به عامل دار شدن گرافن اکساید باید انتظار پیک کوتاه را داشته باشیم که این مساله به خوبی در این طیف وجود دارد و این به دلیل قرار گرفتن گروه های آمینی روی گرافن اکساید است.



شکل ۳. الگوی پراش اشعه ایکس گرافن اکساید عامل دار شده

۲-۶. تصویر SEM گرافن اکساید عامل دار شده

نتایج حاصل از تصویر SEM نمونه نشان می‌دهد گرافن اکساید بر روی سطح ساختار لایه یکنواخت و ورقه ورقه‌ای دارد و گروه عاملی روی گرافن اکساید در بزرگنمایی ۲۰۰۰، ۱۰۰۰ و ۴۰۰۰ برابر نشان داده شده است. دارای شکل کروی با میانگین اندازه ذرات در حدود ۲۹ تا ۵۱ نانومتر مشاهده شد. تصویر SEM این ترکیب در شکل (۴) آورده شده است.



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونیکی گرافن اکساید عامل دار شده با آمونیم پیرولیدون دی تیو کاربامات

۲-۷. بررسی نتایج بدست آمده بر روی نمونه های حقیقی

پس از اینکه شرایط بهینه روش بدست آمد، به منظور بررسی قابل اجرا بودن روش روی نمونه های حقیقی، مقدار کادمیم در چند نمونه مختلف از نمونه های آبی و بیولوژیکی در حجم حد (۵۰۰ میلی لیتر) مورد اندازه گیری قرار گرفت، در مرحله اول خود نمونه بدون افزایش مقدار مشخصی از یون کادمیم (II) روش کار جذب و شستشو صورت گرفت و به دستگاه تزریق شد که مشخص شد دستگاه جذب قابل توجهی را نشان نمی دهد. در بار دوم با افزایش یون کادمیم (II) مطابق روش ارائه شده تغلیظ و جداسازی انجام شد. در واقع برای تعیین مقدار مشخصی از کادمیم موجود در نمونه های آب از روش افزایش استاندارد استفاده شد. نتایج این آنالیز در (جدول ۱) نشان داده شده است. همچنان که دیده می شود در نمونه های آبی، در آب رودخانه جاجرود نسبت به نمونه های آبی مورد آزمایش مقدار بیشتری کادمیم وجود دارد ولی در نمونه آب آشامیدنی شهر ری مقدار کمتری کادمیم موجود است، می توان به کارایی و قدرت پیش تغلیظ و اندازه گیری کادمیم پی برد. در نمونه ی پساب صنعتی میزان قابل توجهی کادمیم یافت شد که با دستگاه جذب اتمی شعله ای بررسی شده است و این دستگاه می تواند برای اندازه گیری کادمیم در نمونه های آبی به کار رود.

جدول ۱. نتایج اندازه گیری کادمیم در نمونه های حقیقی.

نمونه	میکروگرم مس اضافه شده	جذب اتمی (شعله)	جذب اتمی (کوره)
آب شهر	۰	N.D ^{الف}	N.D
	۲۰/۰۰	۲۰/۱۹(۰/۹) ^ب	۲۸/۰۸(۱/۸۸)
آب رودخانه جاجرود	۰	۱۵/۱۰(۱/۴)	۱۷/۰۹(۲/۳)
	۲۰/۰۰	۳۵/۸(۱/۴)	۳۵/۴۲(۲/۸)
پساب کارخانه رنگ	۰	۴۶/۰۷(۱/۰)	۴۶/۳۴(۱/۸)
	۲۰/۰۰	۶۲/۰۷(۱/۶)	۶۳/۳۹(۲/۹)
پساب دانشگاه شهرری	۰	۳۹/۰۳(۱/۷)	۳۹/۲(۲/۰)
	۲۰/۰۰	۴۹/۰۶(۱/۸)	۴۹/۸۰(۲/۸)
نمونه سنتزی حاوی یونهای $Co^{2+}, Pb^{2+}, Na^+, Al^{3+}$ به غلظت $۰/۲ \mu g$	۰	N.D	N.D
	۲۰/۰۰	۳۷/۶۲(۲/۸)	۳۷/۶۷(۱/۸)

الف) Not Detect (قابل تشخیص نیست).

ب) RSD مربوط به سه بار تکرار آزمایش است.

۳. نتیجه گیری

مطالعات تجربی مشخص کرد در مورد جاذب گرافن اکساید عامل دار شده با آمونیم پیرولیدون دی تیو کاربامات نکات جالبی می توان به دست آورد. بهترین pH برای حذف فلز مس برابر با ۶ و راندمان استخراج مناسب است. از این تحقیق چنین نتیجه گیری می شود که راندمان استخراج فلز سنگین مس بستگی به pH و مقدار جاذب و زمان اختلاط و حضور سایر کاتیون ها در محلول دارد. با توجه به کمی و تکرار پذیر بودن روش و بالا بودن راندمان استخراج و بازیابی امکان استفاده از این ترکیب برای پیش تغلیظ و یا حذف مقادیر مس در محلول های آبی وجود دارد. آزمایشات صورت گرفته جذب یون در نانو گرافن اکساید عامل دار شده مورد بررسی را تأیید می نماید. به نظر می رسد با توجه به آزمایشات صورت گرفته می توان از این جاذب به خوبی در جهت حذف یون های فلزی مس در محلول آبی استفاده نمود که می تواند در آینده موضوع تحقیقی مناسبی برای بررسی باشد. نتایج حاصل از تصویر SEM نمونه نشان می دهد گرافن اکساید بر روی سطح ساختار لایه یکنواخت و ورقه ورقه ای دارد و گروه عاملی که دارای گروه آمینی است بر روی گرافن اکساید قرار گرفته و میانگین اندازه ذرات در حدود ۲۹ تا ۵۱ نانومتر مشاهده شد. سنتز گرافن اکسید با استفاده از روش استادن مایر نسبت به روش های هامر بهتر می باشد، طبق الگوی پراش اشعه ایکس نشان می دهد مقدار گرافیت اکسید نشده و ناخالصی در محیط کمتر بوده است.

۴. مراجع

- [1] S.K. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dobonos, *Science.*, 306 (2004) 666
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, *Nature.*, 438 (2005) 1970.
- [3] B.F. Senkal, M. Ince, E. Yavuz, M. Yaman, *J.Talanta*, 72 (2007) 962.
- [۴] سلمانی، ملک، و کیلی، متوسلیان، فصلنامه پژوهشی دانشکده بهداشت یزد، یزد (۱۳۸۹)
- [۵] پیروزمند، احمدی، آزاد، کارگشا، همایش ملی یافته های نوین شیمی در صنعت و پزشکی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرری، تهران (۱۳۸۷).
- [6] A. Moghimi, *Chinese Journal of Chemistry* Vol. 25, Issue 10 (2007), 640.
- [7] A.Moghimi *Chinese Journal of Chemistry* Vol. 25, Issue 10 (2007), 1536.
- [8] A. Moghimi *Chinese Journal of Chemistry* Vol. 25, Issue 12 (2007), 1842.
- [9] A. Moghimi; M. J. Poursharifi *Asian Journal of Chemistry* Vol. 20, No. 7 (2008), 5109.
- [10] A. Moghimi, S. Esfanjani, H. Mazloomifar. *Asian Journal of Chemistry.*, 24 (2012) 312.
- [11] M.J.Poursharifi, A.Moghimi, *Asian Journal of Chemistry*, 2012, 24 (10), 112-118.
- [12] A. Moghimi, *Journal of Chemical Health Risks*, 2 (2012) 67.
- [13] A. Moghimi, *Journal of Chemical Health Risks*, 2 (2012) 25.
- [14] A. Moghimi, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 6 (3) (2012) 331.
- [15] A. Moghimi, *Journal of Chemistry*, (2012) (1) 12.
- [16] A. Moghimi, M. Abdouss, H.Mosalaie, *Int. J. Bio-Inorg. Hybd. Nanomat*, 1 (1) (2012) 47.
- [17] M. J. Poursharifi, A. Moghimi, *Oriental Journal of Chemistry*, 28 (1) (2012) 379.
- [18] A. Moghimi, M. J.Poursharifi, *Oriental Journal of Chemistry*, 28 (1) (2012) 203.
- [19] A.Moghimi, *Journal of Chemical Health Risks.*, 2 (3) (2012) 322.
- [20] A. Moghimi, R. Ghiasi, S. Behrouzinia, *International Journal of Fundamental Physical Sciences*, 1 (4) (2011) 112.
- [21] A. Moghimi, M.J Poursharifi, *Asian Journal of Chemistry*, 23 (9) (2011) 3870.
- [22].N. Tajodini, A. Moghimi, *Asian Journal of Chemistry*, 23 (9) (2011) 4186.
- [23] S.Behrouzinia, M. Zand, A. Namdar, H. Rahimi, A. Moghimi, *International Journal of Fundamental Physical Sciences*, 1 (3) (2011) 67.
- [24] R. Ghiasi, A. Moghimi, *Journal of Structural Chemistry*, 52 (4) (2011) 683.
- [25] A. Moghimi, M.J.Poursharifi, *Australian Journal of Basic & Applied Sciences*, 5 (60) (2011) 120.

- [26] A. Moghimi, *World Applied Sciences Journal*, 12 (12) (2011) 2252.
- [27] P.Makipour, A.Moghimi,R.GHIASI, *Oriental Journal of Chemistry*, 26 (3) (2010) 797.
- [28] S.Ghammamy,S. Khorsandtabar, A.Moghimi, H.Sahebalzamani, *Journal of the Mexican Chemical Society*, (2009) 41.
- [29]A.Moghimi,A.Gazal, *Oriental Journal of Chemistry*, 24 (2) (2008) 397.
- [30] H Aref-Azar, A Moghimi, *Oriental Journal of Chemistry*, 23 (2) (2007) 437.
- [31] S.Ghammamy, K. Mehrani, Z. Javanshir, A .Moghimi, F. Shabaani, *ARKIVOC.*, 15 (2007) 61.
- [32] A. Moghimi, *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences.*, 5 (2014) 99.