

## کاربرد نانو ذرات مغناطیسی آهن اکسید عامل دار شده با ۸- هیدروکسی کینولین برای پیش تغلیظ یون های $Zn^{2+}$ پیش از اندازه گیری طیف نورسنجی

سید عبدالرسول هاشمی<sup>۱</sup>، ابودر طاهری<sup>۲\*</sup> و کاظم منصوری<sup>۱</sup>

۱- کارشناس ارشد شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، واحد لامرد، دانشگاه آزاد اسلامی، لامرد، ایران

۲- استادیار شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، واحد لامرد، دانشگاه آزاد اسلامی، لامرد، ایران

دریافت: تیر ۱۳۹۵، بازنگری نخست: شهریور ۱۳۹۵، بازنگری دوم: آبان ۱۳۹۵، پذیرش: آذر ۱۳۹۵

**چکیده:** در این پژوهش، یک روش جدید برای استخراج فاز جامد و پیش تغلیظ مقادیر ناچیز یون های  $Zn^{2+}$  از محلول آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  پوشش داده شده با سیلیکا و اصلاح شده با ۸- هیدروکسی کینولین ( $Fe_3O_4@SiO_2-8-HQ$ ) به عنوان جاذب پیش از اندازه گیری طیف نورسنجی با واکنشگر دیتیزون تشریح شده است. جاذب مغناطیسی به وسیله روش های SEM و FT-IR مشخصه یابی شد. همه آزمایش های جذب درون یک سامانه ناپوسته انجام شدند. جاذب مغناطیسی حامل  $Zn^{2+}$  به آسانی با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی از محلول های آبی جدا شد و یون های روی جذب شده با استفاده از یک محلول اسیدی واجذب شد. عوامل گوناگون مؤثر بر بازیابی آنالیت همانند pH محلول، زمان تماس، مقدار جاذب، حجم نمونه، غلظت و حجم محلول واجذب کننده، و یون های خارجی مورد بررسی قرار گرفت. داده های جذبی تجربی به خوبی با مدل همدمای لانگمویر مطابقت داشتند. مطالعات سینتیکی نشان دادند که جذب سطحی از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می کند. تحت شرایط بهینه، عامل غنی سازی، حد تشخیص و انحراف استاندارد نسبی برای اندازه گیری  $Zn^{2+}$  ( $50.70 \mu g l^{-1}$ ) به ترتیب برابر ۸۴،  $2.7 \mu g l^{-1}$  و ۲.۹۳٪ به دست آمد. روش پیشنهادی با موفقیت برای اندازه گیری  $Zn^{2+}$  در نمونه های حقیقی آب و پساب به کار گرفته شد.

**واژه های کلیدی:** نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$ ، یون  $Zn^{2+}$ ، ۸- هیدروکسی کینولین، پیش تغلیظ

### مقدمه

ژن<sup>۲</sup> نقش دارد [۲ و ۳]. گزارش شده است که روی در برخی از بیماری ها مانند دیابت و آلزایمر مؤثر است [۳]. سمیت  $Zn^{2+}$  آزاد به دلیل تمایل شدید آن برای انواعی از آمینواسیدها مانند هیستیدین، سیستین، و اندکی کمتر آسپارژین و گلوتامین است که امکان پیوند شدن  $Zn^{2+}$  با تعدادی از پروتئین ها، حتی در غلظت های نانو مولار، را فراهم می کند و منجر به ممانعت از عملکرد آنزیم یا

روی عنصری است که وجود آن برای انسان ها، گیاهان و حیوانات به مقدار ناچیز ضروری است [۱]. از آنجایی که روی در ساختار حدود ۳۰۰۰ پروتئین انسانی حضور دارد این فلز در بسیاری از فرایندهای زیستی و اعمال سلولی از قبیل تنظیم مرگ برنامه ریزی شده سلول<sup>۱</sup>، انتقال پیام، عملکرد آنزیمی و بیان

1. Apoptosis

2. Gene expression

ویژگی‌های مطلوب‌تری نسبت به سایر جاذب‌ها نشان می‌دهند. جاذب‌های نانوساختار نسبت به جاذب‌های SPE قدیمی چند مزیت دارند، از جمله این که این جاذب‌ها مساحت سطح بالا و مسیر نفوذ کوتاهی دارند که منجر به ظرفیت و بازده استخراج بالا می‌شود [۲۱]. در طی چند سال اخیر، نانوذرات مغناطیسی (MNPs) به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان جاذب‌های مؤثر برای جداسازی و پیش‌تغلیظ یون‌های فلزات سنگین به‌کار رفته‌اند [۲۱ تا ۲۴]. استخراج فاز جامد با MNPs نسبت به سایر روش‌های استخراج سریع‌تر، ساده‌تر و دقیق‌تر است. مهم‌ترین مزیت این روش این است که در این روش با به‌کارگیری یک میدان مغناطیسی خارجی فاز جامد از محلول نمونه به‌صورت ساده جداسازی می‌شود و مواد زائد ثانویه کمتری تولید می‌شود [۲۱ و ۲۲]. با این حال، نانوذرات مغناطیسی خالص تمایل دارند تا تجمعات بزرگی تشکیل دهند که در نتیجه آن ویژگی‌های مغناطیسی آن‌ها نیز تغییر خواهد کرد. افزون بر این، کمبود گزینش پذیری استفاده از آن‌ها را برای نمونه‌های با بستر پیچیده نامناسب می‌کند. بنابراین، برای غلبه بر این محدودیت‌ها اغلب لازم است تا یک پوسته مناسب با گروه‌های فعال ویژه بر روی هسته مغناطیسی پوشش داده شود.

در این پژوهش، با استفاده از نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  با پوشش سیلیکایی و عامل دار شده با ۸-هیدروکسی کینولین (8-HQ) یک روش جدید برای جداسازی و پیش‌تغلیظ یون‌های  $Zn^{2+}$  قبل از اندازه‌گیری با دستگاه طیف‌نورسنج UV-Vis و واکنشگر دی‌تیزون ارائه شده است. از داده‌های به‌دست آمده از استخراج استنباط می‌شود که جاذب جدید یک ماده مؤثر برای استخراج فاز جامد روی است.

### بخش تجربی

#### دستگاه‌ها

از یک دستگاه طیف‌نورسنج UV-Vis دوپرتویی PG Instrument مدل T80+ که به‌وسیله یک کامپیوتر و با کمک نرم‌افزار UV-Win کنترل می‌شد و مجهز به سل کوارتزی یک سانتی‌متری بود، برای

القای برهم‌کنش‌های پروتئین- پروتئین می‌شود [۳]. فلز روی به‌طور گسترده‌ای در بخش‌های متفاوت صنایع از قبیل گالوانیزه کردن، تولید آلیاژ، کشاورزی (تولید کود) کنترل فاضلاب، باتری‌های خشک، جلوگیری از خوردگی فولاد و داروسازی و حوزه‌های بالینی کاربرد دارد [۴] و از این‌رو وارد محیط‌زیست می‌شود. با توجه به مقدار کم روی در نمونه‌های زیست‌محیطی، به روش‌های تجزیه‌ای حساس نیاز است تا بتوان به حد تشخیص‌های کم موردنیاز برای این‌گونه تجزیه‌ها دست‌یافت. به همین منظور تاکنون روش‌های متفاوتی از جمله طیف‌نورسنجی جذب اتمی شعله‌ای (FAAS) [۱، ۴ و ۵] و برق‌گرمایی (ETAAS) [۶]، طیف‌سنجی نشر نوری- پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) [۷]، طیف‌سنجی جرمی- پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) [۸] و طیف‌نورسنجی جذبی فرابنفش- مرئی (UV-Vis) [۹ تا ۱۲] برای اندازه‌گیری  $Zn^{2+}$  توسعه یافته‌اند. اگرچه روش‌های طیف‌نورسنجی جذب اتمی برق‌گرمایی و طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی برای اندازه‌گیری غلظت‌های کم  $Zn^{2+}$  کارایی خوبی دارند، اما این روش‌ها نیاز به تجهیزات گران‌قیمتی دارند که تهیه آن‌ها برای همه آزمایشگاه‌ها امکان‌پذیر نیست و از این نظر روش‌های طیف‌نورسنجی جذبی UV-Vis برای تجزیه‌های روزمره بر سایر روش‌ها برتری دارند. از سوی دیگر، با وجود قیمت مناسب دستگاه‌های طیف‌نورسنجی جذبی UV-Vis، به‌طور معمول این روش‌ها برای اندازه‌گیری مقادیر کم  $Zn^{2+}$  مناسب نیستند.

چندین روش استخراج فاز جامد (SPE) برای پیش‌تغلیظ روی در مراجع گزارش شده است. در این روش‌ها از مواد جامد اصلاح شده متنوعی به‌عنوان جاذب SPE استفاده شده است که بیشتر آن‌ها عبارت‌اند از: آلومینا [۱۳]، پلی‌وینیل‌کلرید [۱۴]، نانوذرات مغناطیسی [۱۵]، سیلیکات‌زئولیت [۱۶]، زئولیت [۱۷ و ۱۸]، رزین کی‌لیت‌کننده [۴ و ۱۹]، نانوذرات بسپاری قالب مولکولی [۵] و نانولوله‌های کربنی چند دیواره [۱ و ۲۰]. از بین این جاذب‌ها مواد نانوساختار مانند نانوذرات

شدند. نخست  $210 \text{ g}$  از  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ،  $52 \text{ g}$  از  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $285 \text{ ml}$  از هیدروکلریک اسید غلیظ ( $12 \text{ mol l}^{-1}$ ) در  $25 \text{ ml}$  آب دوبار تقطیر حل شدند. این محلول به صورت قطره قطره به  $250 \text{ ml}$  محلول سدیم هیدروکسید  $1.5 \text{ mol l}^{-1}$  همراه با هم زدن شدید در حمام فراصوت، افزوده شد. گاز نیتروژن نیز به طور مداوم از درون محلول عبور داده می شد. همه این مراحل در دمای اتاق انجام شد. پس از انجام واکنش، رسوب نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به دست آمده، به وسیله اعمال یک میدان مغناطیسی (به کمک آهن ربا) از محیط واکنش جدا شد. در پایان، نانوذرات به دست آمده سه بار با آب دوبار تقطیر و یک بار هم با استون شسته شد. سپس، محصول در دمای  $80^\circ \text{C}$  خشک شد.

به منظور به وجود آوردن یک پوشش سیلیکایی بر روی سطح نانوذرات،  $0.5 \text{ g}$  از  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  تهیه شده را درون یک بشر ریخته و به آن از مخلوط  $80 \text{ ml}$  اتانول و  $20 \text{ ml}$  آب دوبار تقطیر،  $210 \text{ ml}$  محلول آمونیاک (۲۵٪ وزنی) و  $0.2 \text{ ml}$  تترااتوکسی ارتوسیلیکات (TEOS) به ترتیب افزوده شد و مخلوط به دست آمده برای مدت ۶ ساعت در دمای اتاق و در حمام فراصوت بهم زده شد. سپس، رسوب حاصل با یک آهن ربا جدا و با آب مقطر سه بار شسته شد. پس از آن رسوب به مدت ۱۲ ساعت درون آن با دمای  $70^\circ \text{C}$  گذاشته شد تا به طور کامل خشک و آماده استفاده برای مراحل بعدی شود [۲۶]. نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به دست آمده با پوشش سیلیکا،  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$  نام گذاری شد.

به منظور اصلاح سطح نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$  با لیگاند 8-HQ، مقدار  $210 \text{ g}$  از  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$  درون بشر ریخته و به آن  $50 \text{ ml}$  از محلول  $8\text{-HQ}$   $0.01 \text{ mol l}^{-1}$  افزوده شد. محتویات بشر به مدت یک ساعت در حمام فراصوت هم زده شد. پس از آن رسوب به دست آمده با یک آهن ربا جدا شد و به وسیله  $250 \text{ ml}$  آب مقطر شسته شد. سپس نانوذرات برای خشک شدن به مدت ۱۰ ساعت درون یک آون با دمای  $50^\circ \text{C}$  قرار داده شد. فرآورده به دست آمده  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-8-HQ}$  نام گذاری شد.

اندازه گیری جذب محلول ها استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM) KYKY مدل EM-3200 برای گرفتن تصاویر SEM و دستگاه طیف سنج فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) Bruker مدل Pensor-27 نیز برای گرفتن طیف های IR در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت. اندازه گیری pH محلول ها با یک pH متر Metrohm مدل pH-Lab 827 ساخت سوئیس با یک الکتروود ترکیبی انجام شد. از یک حمام فراصوت Elmasonic مدل S 30H ساخت کشور آلمان نیز به منظور هم زدن مواد در مراحل متفاوت کار استفاده شد. افزون بر این، از یک آهن ربای قوی نئودیمیوم-آهن-بورن ( $1.2 \text{ T}$ ) نیز برای جداسازی های مغناطیسی استفاده شد.

#### مواد شیمیایی و محلول ها

مواد شیمیایی که در مراحل گوناگون آزمایش مورد استفاده قرار گرفتند همگی ساخت شرکت مرک آلمان و از درجه خلوص تجزیه ای برخوردار بودند. بنابراین، هیچ آماده سازی در مورد آن ها انجام نگرفت.

برای تهیه  $100 \text{ ml}$  محلول اولیه  $\text{Zn}^{2+}$  با غلظت  $500 \text{ mg l}^{-1}$ ، مقدار  $0.1053 \text{ g}$  از نمک  $\text{ZnCl}_2$  در آب دوبار تقطیر حل و سپس به حجم رسانده شد. محلول های  $\text{Zn}^{2+}$  با غلظت کمتر نیز از همین محلول استاندارد اولیه تهیه شدند. محلول اولیه  $0.1\%$  (w/v) دیبیزون در  $100 \text{ ml}$  حلال ۱:۱ (v/v) استون و n-پروپانول آماده گردید. محلول 8-HQ  $0.01 \text{ mol l}^{-1}$  نیز با انحلال  $0.145 \text{ g}$  پودر 8-HQ در  $100 \text{ ml}$  اتانول تهیه شد.

#### سنتز نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4$ با پوشش سیلیکایی و عامل دار شده با 8-HQ

نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به روش هم رسوبی و بر اساس روش منتشر شده در مراجع [۲۵] سنتز شد. قبل از شروع کار تمام ظروف شیشه ای در تیزاب (مخلوط ۳:۱ از  $\text{HNO}_3$  و  $\text{HCl}$ ) شسته

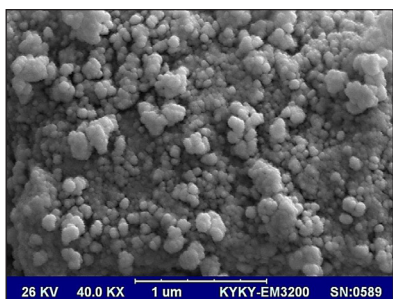
#### 1. Stock Solution

استفاده‌های بعدی در ظروف پلی اتیلنی اسید شویی شده نگهداری شدند. به منظور جلوگیری از جذب یون‌های فلزی احتمالی موجود در نمونه بر روی جداره ظرف، نمونه‌ها به وسیله  $\text{HNO}_3$  غلیظ تا pH برابر با ۲٫۰ اسیدی شدند. به منظور جلوگیری از مزاحمت سایر یون‌های فلزی در فرایند اندازه‌گیری با HDz، پیش از انجام آزمایش استخراج بر روی این نمونه‌ها، به ازای هر ۱۰۰ ml از هر نمونه مقدار ۱٫۰ g سدیم تیوسولفات، به عنوان عامل پوشاننده افزوده شد و pH هر نمونه نیز با افزودن مقادیر مناسب از استیک اسید  $1 \text{ mol l}^{-1}$  در ۵٫۰ ثابت نگه‌داشته شد [۱۲].

### نتیجه‌ها و بحث

#### مشخصه‌یابی نانوذرات اصلاح شده

در شکل ۱ تصویر SEM به‌دست آمده از نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-8-HQ}$  نشان داده شده است. این تصویر نشان می‌دهد که نانو ذرات دارای شکل کروی بوده و از توزیع اندازه به تقریب یکنواختی برخوردارند. میانگین قطر نانوذرات در گستره ۴۰ تا ۷۰ nm است.



شکل ۱ تصویر SEM به‌دست آمده از  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-8-HQ}$

برای شناسایی ماهیت سطح نانوذرات طیف FT-IR از مواد سنتز شده در مراحل متفاوت در ناحیه  $4000$  تا  $400$   $\text{cm}^{-1}$  ثبت شد. طیف‌های FT-IR به‌دست آمده از  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-8-HQ}$  در شکل ۲ نشان داده شده است. در شکل ۲-الف) و ۲-ب) نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی Fe-O در  $587$   $\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده است. به دلیل اندازه ریز نانوذرات، این نوار

#### روش عمومی انجام آزمایش استخراج

آزمایش‌های استخراج به صورت ناپیوسته و در دمای محیط انجام شدند. برای این کار ۵۰٫۰ ml محلول  $\text{Zn}^{2+}$  با غلظت معین با مقدار ۰٫۳ g از جاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-8-HQ}$  (خشک) تماس داده شد. مخلوط محلول یون‌های روی و جاذب به مدت ۳۰ دقیقه و در دمای  $25^\circ\text{C}$  تا رسیدن به تعادل در حمام فراصوت هم‌زده شد. سپس نمونه‌ها از درون حمام فراصوت خارج و نانوذرات به وسیله آهن‌ربا (میدان مغناطیسی خارجی) از مخلوط جدا شدند. در ادامه به منظور واجذب آنالیت از سطح  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-8-HQ}$ ، جاذب با ۲ ml نیتریک اسید  $1 \text{ mol l}^{-1}$  برای مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت هم‌زده شد و به کمک آهن‌ربا جاذب از محلول جدا شد. pH محلول به دست آمده از واجذب  $\text{Zn}^{2+}$  از جاذب با افزودن مقادیر لازم از  $\text{HNO}_3$  ( $1 \text{ mol l}^{-1}$ ) و NaOH ( $1 \text{ mol l}^{-1}$ ) در گستره ۴٫۵ تا ۵ تنظیم شد. به منظور حذف باقی‌مانده جامد نانوذرات در محلول آخری و دستیابی به نهایت شفافیت، محلول به وسیله کاغذ صافی واتمن صاف شد. حجم محلول نهایی بر روی ۵۰ ml تنظیم شد. در ادامه غلظت  $\text{Zn}^{2+}$  موجود در محلول زیر صافی به وسیله دستگاه طیف‌نورسنج UV-Vis، با استفاده از واکنشگر HDz و بر اساس منحنی درجه‌بندی به دست آمده از محلول‌های استاندارد  $\text{Zn}^{2+}$  و HDz، در طول موج ۵۱۰ nm اندازه‌گیری شد.

در هر آزمایش مقدار درصد استخراج (E%) بر اساس معادله محاسبه شد.

$$\%E = [(C_0 - C_f)/C_0] \times 100 \quad (1)$$

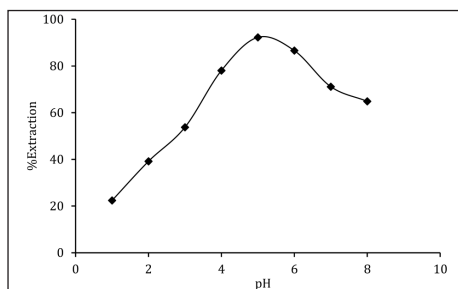
که در آن  $C_0$  و  $C_f$  غلظت  $\text{Zn}^{2+}$  در محلول پیش و پس از انجام استخراج است.

#### آماده‌سازی نمونه‌های آب و پساب

نمونه‌هایی از آب شبکه شهری، آب خلیج فارس و پساب خروجی شرکت‌های پتروشیمی واقع در منطقه پارس جنوبی تهیه شدند. پیش از تجزیه، نمونه‌ها از کاغذ صافی عبور داده شدند و برای

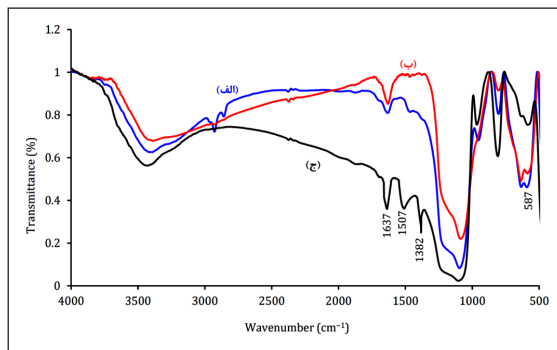
بررسی تأثیر pH محلول بر جذب  $Zn^{2+}$  به وسیله جاذب  
 $Fe_3O_4@SiO_2-8-HQ$

pH یکی از عوامل مهمی است که بر ویژگی‌های سطحی و بار سطحی جاذب در فرایند جذب و استخراج اثر می‌گذارد. به منظور بررسی اثر pH بر کارایی استخراج، ۵۰٫۰ ml محلول  $Zn^{2+}$  با غلظت  $50.0 \mu g l^{-1}$  در pH های بین ۲٫۰ تا ۸٫۰ با  $0.3 g$  جاذب برای مدت ۳۰ دقیقه تماس داده شد. تنظیم pH محلول‌ها به کمک  $HNO_3$  ( $0.1 mol l^{-1}$ ) و  $NaOH$  ( $0.1 mol l^{-1}$ ) انجام شد. واجذب یون‌های روی و اندازه‌گیری آن مطابق روش عمومی آزمایش استخراج انجام شد. نتیجه‌های این آزمایش در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل مشخص است که در pH های کمتر از ۵٫۰ به دلیل پروتونه شدن 8-HQ و کاهش احتمال کئوردینه شدن آن با  $Zn^{2+}$ ، مقدار جذب کاهش یافته است. مقدار جذب در pH برابر با ۵٫۰ به بیشترین مقدار خود می‌رسد و در pH های بالاتر از آن، مقادیر جذب به وسیله جاذب  $Fe_3O_4@SiO_2-8-HQ$  دوباره کاهش پیدا می‌کند. با وجود این که در محیط‌های خنثی و بازی به‌طور بیشتری پروتون گروه OH لیگاند 8-HQ آزاد می‌شود و انتظار می‌رود کمپلکس بیشتری بین 8-HQ و  $Zn^{2+}$  تشکیل شود، ولی از سوی دیگر  $Zn^{2+}$  به صورت هیدروکسید رسوب می‌کند و از دسترس جاذب خارج می‌شود که در نتیجه آن مقدار جذب  $Zn^{2+}$  بر روی جاذب کاهش می‌یابد [۲۶]. بنابراین، با توجه به نتیجه‌های گزارش شده، بهترین و مناسب‌ترین pH برای دستیابی به بیشترین جذب یون‌های  $Zn^{2+}$  برابر با ۵٫۰ است. از این رو، در بررسی‌های بعدی از این pH بهینه شده استفاده شد.



شکل ۳ منحنی تأثیر pH بر روی جذب و واجذب  $Zn^{2+}$  به وسیله  $Fe_3O_4@SiO_2-8-HQ$ ؛ (مقدار جاذب  $0.3 g$ ، مدت زمان تماس ۳۰ دقیقه، دمای محیط  $25^\circ C$  و غلظت اولیه محلول  $Zn^{2+} = 50.0 \mu g l^{-1}$ ).

در مقایسه با نوار جذبی Fe-O موجود در ذرات مغناطیسی توده‌ای ( $570 cm^{-1}$ ) به سمت اعداد موجی بلندتر جابه‌جا شده است [۲۷]. به دلیل وجود پوشیده شدن نانوذرات  $Fe_3O_4$  با سیلیکا و 8-HQ، نوار جذبی مربوط به  $Fe_3O_4$  در شکل ۲-ج) از شدت کمتری برخوردار است. نشستن شبکه سیلیکایی بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی با تشکیل پیوند Fe-O-Si انجام می‌شود اما نوار جذبی مربوط به این پیوند در طیف به‌طور مجزا قابل مشاهده نیست زیرا که این نوار که در حدود  $584 cm^{-1}$  ظاهر می‌شود با ارتعاشات Fe-O هم‌پوشانی کرده است [۲۶]. با این حال، نوارهای جذبی شدید ظاهر شده در ناحیه  $1000$  تا  $1110 cm^{-1}$  در شکل ۲-ب) در نتیجه ارتعاشات گروه‌های Si-O-Si و Si-O-H است [۲۷، ۲۸]. نوارهای جذبی پهن موجود در گستره  $3500$  تا  $3000 cm^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی OH است که نشان‌دهنده وجود آب در نمونه‌هاست [۲۸]. در طیف نشان داده شده در شکل ۲-ج) نوار جذبی مشاهده شده در  $1507$  و  $1637 cm^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی C=C و C=N است. به دلیل این که هیچ نواری مبنی بر وجود برهم‌کنش شیمیایی قوی بین اتم‌های 8-HQ با پوشش سیلیکایی مشاهده نشده است، می‌توان گفت که جذب 8-HQ بر روی سطح سیلیکا از نوع جذب فیزیکی است و می‌تواند در نتیجه ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسی و اتم نیتروژن موجود در 8-HQ با گروه‌های سیلانول (Si-OH-) موجود در پوشش سیلیکایی باشد. این طیف‌ها نشان می‌دهند که نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  با لایه سیلیکایی پوشیده و با عامل 8-HQ نیز اصلاح شده‌اند.



شکل ۲ طیف‌های FT-IR برای (الف)  $Fe_3O_4$ ، (ب)  $Fe_3O_4@SiO_2$  و (ج)  $Fe_3O_4@SiO_2-8-HQ$

## مطالعه سینتیک جذب سطحی

اطلاعات سینتیک جذب سطحی ارزش عملی زیادی دارد و بیانگر سرعت جذب گونه جذب شونده بر روی جاذب است و زمان رسیدن به تعادل را کنترل می کند [۲۹]. برای بررسی اثر زمان بر مقدار حذف و پیش تغلیظ  $Zn^{2+}$  آزمایش های سینتیک با افزودن ۰/۳ g جاذب خشک به ۵۰/۰ ml محلول  $Zn^{2+}$  با غلظت  $50.1 \mu g l^{-1}$  انجام شد. شکل ۴-الف) سینتیک جذب سطحی  $Zn^{2+}$  بر روی  $Fe_3O_4@SiO_2-8-HQ$  که با بررسی زمان تماس به صورت ناپیوسته به دست آمده، را نشان می دهد.

این منحنی نشان دهنده مقدار فلز استخراج شده به وسیله جاذب نسبت به زمان است. از شکل ۴-الف) استنباط می شود که فرایند جذب به نسبت سریع است زیرا یک افزایش تندی در جذب سطحی برای  $Zn^{2+}$  در طول ۲۰ دقیقه اول زمان تماس مشاهده می شود و در ۳۰ دقیقه به تعادل می رسد. چنانچه نتیجه های مطالعات پیشین نیز نشان داده [۳۰ و ۳۱]، این جذب سریع نشان دهنده این است که جذب سطحی به طور عمده در سطح جاذب اتفاق افتاده است و گروه های عاملی کمپلکس کننده 8-HQ (یعنی N و O) بر روی سطح جاذب به مقدار کافی در دسترس هستند. بنابراین، زمان تماس ۳۰ دقیقه برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

معادلات سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای تجزیه سینتیک جذب  $Zn^{2+}$  بر روی  $Fe_3O_4@SiO_2-8-HQ$  به کار گرفته شد.

حالت خطی معادله مدل شبه مرتبه اول عبارت است از:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1/2.303)t \quad (2)$$

که در آن  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب مقدار  $Zn^{2+}$  جذب شده در لحظه تعادل و در زمان  $t$  هستند و  $k_1$  ( $l \text{ min}^{-1}$ ) نیز ثابت سرعت تعادل جذب سطحی در سینتیک شبه مرتبه اول است [۳۲].  $q_e$  و

$q_t$  با استفاده از معادله های (۳) و (۴) محاسبه می شوند:

$$q_e = [(C_0 - C_t)V]/W \quad (3)$$

$$q_t = [(C_0 - C_t)V]/W \quad (4)$$

که در این روابط  $C_0$ ،  $C_t$  و  $C_e$  ( $mg L^{-1}$ ) به ترتیب غلظت های اولیه، تعادلی و در زمان  $t$  برای  $Zn^{2+}$  در فاز مایع هستند.  $V$  (l) حجم محلول و  $W$  (g) نیز جرم جاذب خشک مورد استفاده است [۲۹].

حالت خطی معادله مدل شبه مرتبه دوم نیز به صورت زیر است:

$$t/q_t = 1/(k_2 \cdot q_e^2) + (1/q_e)t \quad (5)$$

در این معادله نیز  $k_2$  ( $g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) ثابت سرعت تعادل جذب سطحی در سینتیک شبه مرتبه دوم است و سایر عبارات همان تعاریف قبلی را دارند [۳۲]. به حاصل ضرب  $k_2 \cdot q_e^2$  سرعت جذب اولیه گفته می شود و با نماد  $h$  ( $mg \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) نشان داده می شود.

همان طور که در شکل ۴-ب) نشان داده شده است منحنی تغییرات  $\log(q_e - q_t)$  نسبت به  $t$ ، خطی با شیب  $(k_1/2.303)$  و عرض از مبدأ  $\log(q_e)$  به دست می دهد. همچنین در شکل ۴-ج) تغییرات  $t/q_t$  در مقابل  $t$  رسم شده است که از شیب و عرض از مبدأ آن به ترتیب  $q_e$  و  $k_2$  به دست می آید. عامل های سینتیک و ضریب هم بستگی ( $R^2$ ) به دست آمده از هر دو مدل در جدول ۱ آورده شده است. مقدار  $R^2$  به دست آمده از مدل شبه مرتبه اول کوچک بوده و افزون بر این مقدار  $q_e$  به دست آمده از این مدل نیز از مقدار خطی اختلاف زیادی دارد. از سوی دیگر ضریب هم بستگی به دست آمده از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم بزرگ تر و نزدیک به واحد بوده و مقدار  $q_e$  به دست آمده از آن نیز به مقدار تجربی نزدیک تر است. بنابراین، واضح است که مدل سینتیک شبه مرتبه دوم که با جذب شیمیایی، به عنوان سازوکار کنترل کننده سرعت جذب، توافق دارد بهتر می تواند جذب سطحی  $Zn^{2+}$  را بر روی  $Fe_3O_4@SiO_2-8-HQ$  توصیف کند.

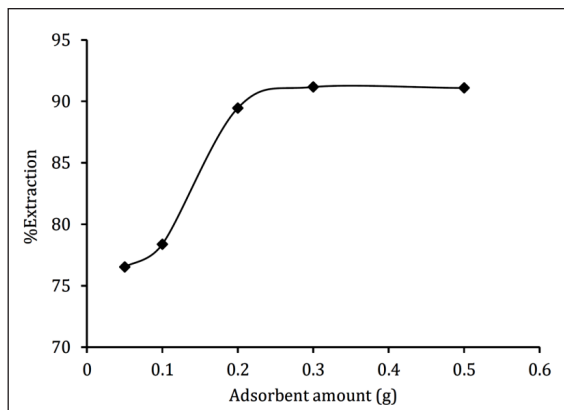
جدول ۱ عامل های سینتیک به دست از دو مدل سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب  $Zn^{2+}$  ( $50.1 \mu g l^{-1}$ ) بر روی  $Fe_3O_4@SiO_2-8-HQ$

عامل های سینتیک					مدل سینتیک
$R^2$	$h$ ( $mg \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	$k_2$ ( $g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	$k_1$ ( $l \text{ min}^{-1}$ )	$q_e$ محاسباتی ( $mg l^{-1}$ )	
۰/۹۷۲۹	-----	-----	۰/۰۶۳	۰/۰۶۵	شبه مرتبه اول
۰/۹۹۰۴	۰/۰۱۰۲	۱/۴۲۲	-----	۰/۰۸۵	شبه مرتبه دوم

مطالعه تأثیر مقدار جاذب بر رفتار جذب  $Zn^{2+}$  توسط  $Fe_3O_4@SiO_2-8-HQ$

$SiO_2-8-HQ$

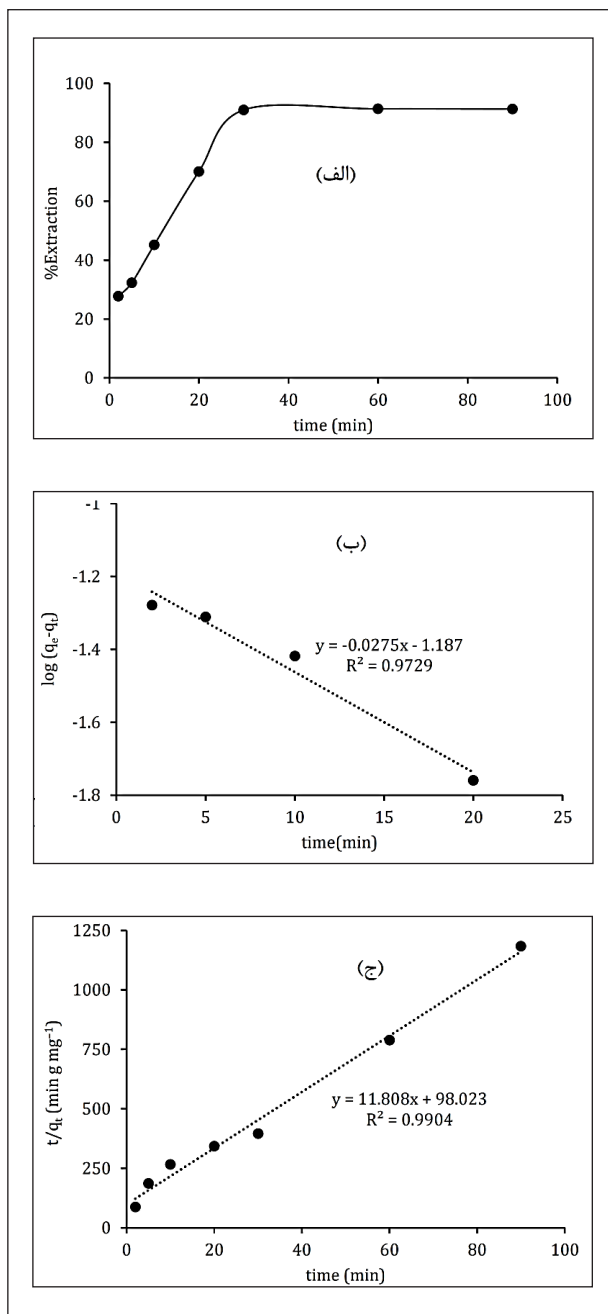
همیشه یک مقدار بهینه جاذب برای دستیابی به بیشترین برهم‌کنش‌های میان یون‌های فلزی و مکان‌های جذب جاذب در محلول موردنیاز است [۳۱]. برای ارزیابی مقدار بهینه جاذب، مقادیر ۰٫۵ تا ۰٫۱ g از  $Fe_3O_4@SiO_2-8-HQ$  تازه تهیه شده و خشک به ۵۰ ml محلول  $Zn^{2+}$  (۵۰۰  $\mu g l^{-1}$ ) افزوده شد و عملیات پیش‌تغلیظ انجام شد. با بررسی شکل ۵ معلوم می‌شود که با افزایش مقدار جاذب تا ۰٫۳ g، درصد استخراج  $Zn^{2+}$  نیز افزایش یافته است و پس از آن به تقریب ثابت مانده است. افزایش مقدار  $Fe_3O_4@SiO_2-8-HQ$  موجب افزایش تعداد مکان‌های جذب سطحی در دسترس و در نتیجه منجر به افزایش درصد استخراج می‌شود [۳۱ و ۳۲]. در مقادیر بیشتر از ۰٫۳ g احتمال دارد مکان‌های فعال جاذب هم‌پوشانی کنند. بنابراین، وجود آن‌ها تأثیری در افزایش مقدار جذب ندارد. همچنین به علت تجمع نانوذرات در نتیجه افزایش مقدار جاذب، مساحت سطح تماس جاذب کاهش می‌یابد [۳۱ تا ۳۳].



شکل ۵ نمودار تأثیر مقدار جاذب بر روی پیش‌تغلیظ ۵۰ ml  $Zn^{2+}$  توسط  $Fe_3O_4@SiO_2-8-HQ$  (مدت زمان تماس ۳۰ دقیقه، دمای محیط  $25^\circ C$ ، غلظت اولیه محلول  $Zn^{2+} = 500 \mu g l^{-1}$ ).

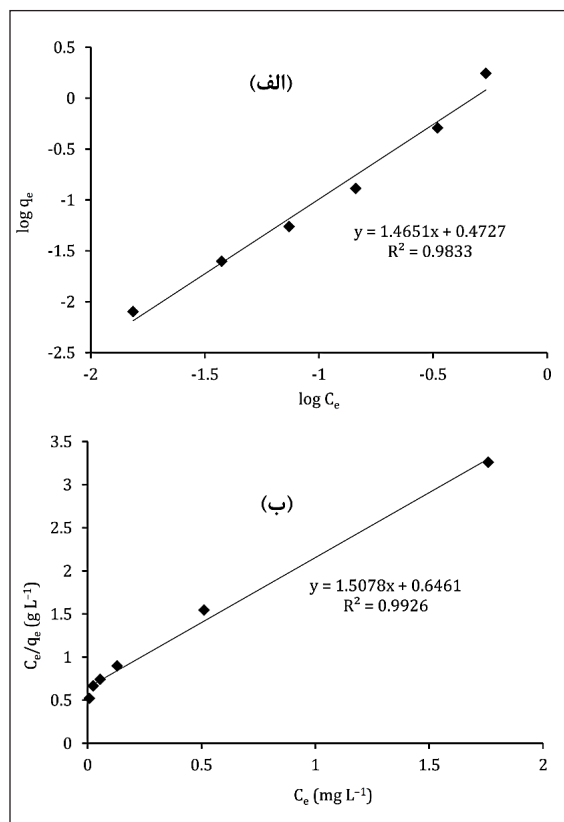
بررسی نمودارهای هم‌دمای جذب

برای درک سازوکار جذب سطحی یون‌های  $Zn^{2+}$  بر روی



شکل ۴ (الف) تأثیر زمان تماس بر روی جذب  $Zn^{2+}$  بر روی  $Fe_3O_4@SiO_2-8-HQ$ . منحنی مدل‌های سینتیکی (ب) شبه مرتبه اول و (ج) شبه مرتبه دوم؛ مقدار جاذب ۰٫۳ g،  $pH=5$ ، دمای محیط  $25^\circ C$  و غلظت اولیه محلول  $Zn^{2+}$  برابر با  $500 \mu g l^{-1}$ .

دست می‌آید.



شکل ۶ نمودارهای هم‌دما (الف) فرندلیچ و (ب) لانگمویر برای جذب سطحی  $Zn^{2+}$  بر روی  $Fe_3O_4@SiO_2-8-HQ$  (pH = ۵) مدت زمان تماس ۳۰ دقیقه، دمای محیط  $25^\circ C$  و مقدار جاذب  $0.3 g$ .

با توجه به ثابت بدون بُعد فاکتور جداسازی ( $R_L$ )، نمودار هم‌دما لانگمویر می‌تواند برای پیش‌بینی مطلوب بودن یا نامطلوب بودن فرایند جذب سطحی به کار رود.  $R_L$  توسط معادله زیر تعریف می‌شود:

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (8)$$

در این معادله  $C_0$  غلظت اولیه  $Zn^{2+}$  برحسب  $mg L^{-1}$  است.  $R_L$  بیانگر نوع نمودار هم‌دما است که می‌تواند برگشت‌ناپذیر ( $R_L = 0$ )، مطلوب ( $0 < R_L < 1$ ) و خطی ( $R_L = 1$ ) یا نامطلوب ( $R_L > 1$ ) باشد [۳۱]. در این مطالعه مقادیر  $R_L$  همگی در حدود  $0.999$  بودند که

جاذب  $Fe_3O_4@SiO_2-8-HQ$ ، داده‌های جذب سطحی به کمک مدل‌های جذب سطحی تجزیه و تحلیل شدند. در این کار مدل‌های جذب سطحی لانگمویر و فرندلیچ برای توصیف تعادل بین  $Zn^{2+}$  جذب شده بر روی  $Fe_3O_4@SiO_2-8-HQ$  ( $q_e$ ) و  $Zn^{2+}$  در فاز محلول ( $C_e$ ) در دمای ثابت ( $25^\circ C$ ) مورد استفاده قرار گرفتند.

مدل فرندلیچ برای تشریح جذب چندلایه‌ای بر روی جاذب‌های غیرهمگن کاربرد دارد. این مدل برای ارزیابی شدت جذب گونه جذب شونده بر روی جاذب استفاده می‌شود و مدل خطی آن به صورت زیر نمایش داده می‌شود:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (6)$$

در این معادله  $K_F$  ثابت فرندلیچ است که نشان‌دهنده ظرفیت جذب است،  $n$  یک پارامتر تجربی وابسته به شدت جذب و  $C_e$  ( $mg L^{-1}$ ) غلظت تعادلی  $Zn^{2+}$  باقیمانده در محلول است [۳۴]. مقدار  $n$  با میزان ناهمگنی جاذب تغییر می‌کند و برای فرایندهای جذب سطحی مطلوب مقدار  $n$  باید در دامنه ۱ تا ۱۰ باشد [۳۱].  $K_F$  و  $n$  به ترتیب از عرض از مبدأ و شیب نمودار  $\log q_e$  نسبت  $\log C_e$  (شکل ۶-الف) می‌توانند به دست آیند. در این کار مقدار شیب هم‌دمای فرندلیچ برابر  $1/4651$  به دست آمده است که نشان‌دهنده این است که جذب سطحی می‌تواند ترکیبی از جذب شیمیایی و فیزیکی باشد [۳۴].

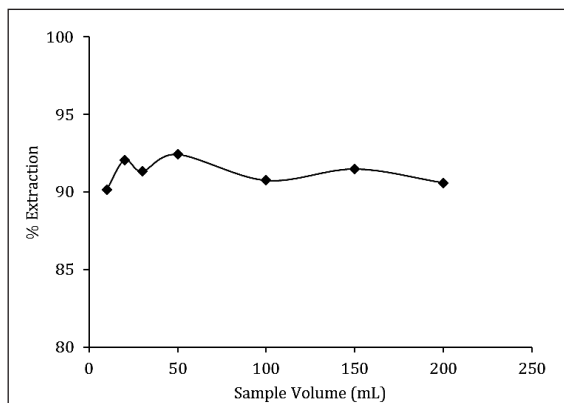
مدل لانگمویر فرض می‌کند که جذب سطحی در مکان‌های همگن ویژه‌ای در جاذب اتفاق می‌افتد و در بسیاری از فرایندهای جذب سطحی تک لایه‌ای کاربرد موفقیت‌آمیزی داشته است. حالت خطی هم‌دمای لانگمویر به وسیله معادله زیر بیان می‌شود:

$$C_e / q_e = [1 / K_L \cdot q_m] + [C_e / q_m] \quad (7)$$

که در این معادله،  $q_e$  ( $mg g^{-1}$ ) مقدار یون  $Zn^{2+}$  جذب شده بر روی جاذب در تعادل؛  $q_m$  نشان‌دهنده بیشینه ظرفیت جذب و  $K_L$  ( $L mg^{-1}$ ) ثابت تعادل جذب سطحی لانگمویر هستند. بنابراین، از رسم  $C_e / q_e$  نسبت به  $C_e$  (شکل ۶-ب)) خط راستی به دست می‌آید که شیب آن ( $1/q_m$ ) و عرض از مبدأ آن نیز ( $1/(K_L \cdot q_m)$ ) است [۳۴]. از شیب و عرض از مبدأ نمودار لانگمویر، مقادیر  $q_m$  و  $K_L$  به ترتیب برابر  $0.663 mg g^{-1}$  و  $2.33 \times 10^{-4} L mg^{-1}$  به



منجر به بالاترین درصد استخراج شود برابر ml ۲۰ به دست آمد. بررسی اثر حجم محلول نمونه برای یک روش پیش‌تغلیظ به دست آوردن فاکتور غنی‌سازی بالا وابسته به حجم نمونه است. برای مطالعه اثر حجم محلول نمونه، محلول‌هایی از نمونه به حجم ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ ml حاوی مقدار ثابت  $50.0 \mu\text{g l}^{-1}$  از  $\text{Zn}^{2+}$  بر اساس روش پیشنهادی و در شرایط بهینه مورد پیش‌تغلیظ قرار گرفتند. نمودار درصد استخراج در مقابل حجم محلول نمونه در شکل ۷ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۷ مشخص است که در حجم‌های بالای ml ۲۰ درصد استخراج به تقریب یکسان باقی‌مانده است. با این وجود، زمان لازم برای جدا کردن جاذب مغناطیسی از محلول به کمک آهن‌ریا برای حجم‌های بالای ml ۱۰۰ طولانی‌تر می‌شد. به دلیل داشتن بیشترین درصد استخراج و زمان کوتاه‌تر لازم برای جداسازی جاذب حجم ml ۵۰ به‌عنوان حجم بهینه انتخاب شد. انتخاب حجم کمتر برای تجزیه نمونه‌های حقیقی حائز اهمیت است زیرا در بسیاری از موارد نمونه‌گیری و برداشتن حجم‌های بالای نمونه با محدودیت‌هایی همراه است.



شکل ۷ اثر حجم نمونه بر استخراج یون‌های  $\text{Zn}^{2+}$  به‌وسیله جاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-8-HQ}$  (pH=5، مدت زمان تماس ۳۰ دقیقه، دمای محیط  $25^\circ\text{C}$  و مقدار جاذب  $0.3 \text{ g}$ )

نشان‌دهنده مطلوب بودن جذب سطحی بین  $\text{Zn}^{2+}$  و جاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-8-HQ}$  است. جدول ۲ عامل‌های مربوط به دو نمودار هم‌دمای فرندلیچ و لانگمویر را خلاصه می‌کند. بر اساس ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) دو نمودار هم‌دمای، به‌خوبی روشن است که جذب سطحی  $\text{Zn}^{2+}$  بر روی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-8-HQ}$  از نمودار هم‌دمای لانگمویر ( $R^2$  بزرگ‌تر) پیروی می‌کند.

جدول ۲ داده‌های نمودارهای هم‌دمای برای جذب سطحی  $\text{Zn}^{2+}$  بر  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-8-HQ}$  در دمای محیط

فرندلیچ			لانگمویر			
$R^2$	$K_F (l g^{-1})$	$n$	$R^2$	$R_L$	$K_L (l mg^{-1})$	$q_m (mg g^{-1})$
۰.۹۹۳۳	۲۹۷۰	۰.۶۸۲	۰.۹۹۲۶	۰.۹۹۹	$۲.۳۳ \times 10^{-4}$	۰.۶۶۳

#### واحد $\text{Zn}^{2+}$ از $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-8-HQ}$

نگاهی دقیق به شکل ۳ نشان می‌دهد که در pH های اسیدی جذب سطحی  $\text{Zn}^{2+}$  بر روی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-8-HQ}$  کم است. این بدان معنی است که شرایط اسیدی می‌تواند برای وا جذب  $\text{Zn}^{2+}$  از سطح جاذب به‌کار گرفته شود. اسیدهای متفاوتی برای وا جذب  $\text{Zn}^{2+}$  از سطح جاذب بررسی شدند. فرایند وا جذب با مخلوط کردن  $0.3 \text{ g}$  جاذب بارگذاری شده با  $\text{Zn}^{2+}$  و حجم‌های متفاوتی از سولفوریک اسید، استیک اسید، نیتریک اسید و کلریدریک اسید  $0.1 \text{ mol l}^{-1}$  انجام شد. پس از ۱۰ دقیقه هم زدن در حمام فراصوت، به کمک آهن‌ریا  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-8-HQ}$  جداسازی شد و پس از تنظیم pH، صاف کردن، و رساندن حجم تا ml ۵۰ غلظت  $\text{Zn}^{2+}$  موجود در محلول وا جذب اندازه‌گیری شد. از میان شوینده‌های متفاوتی، بیشترین درصد استخراج با نیتریک اسید  $0.1 \text{ mol l}^{-1}$  به‌دست آمد.

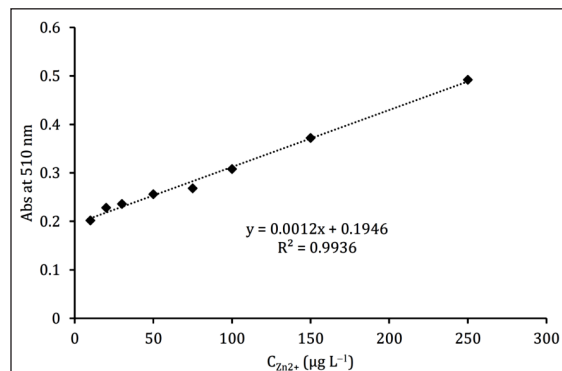
حجم شوینده مورد استفاده در وا جذب برای دستیابی به فاکتور غنی‌سازی (EF) بالا مهم است. به همین منظور در بررسی فرایند وا جذب حجم‌های متفاوت نیتریک اسید از ml ۱۰ تا ml ۵۰ مورد آزمایش قرار گرفتند. کمترین حجم نیتریک اسید  $0.1 \text{ mol l}^{-1}$  که

#### 1. Enrichment Factor

شد و غلظت آن اندازه‌گیری شد. تغییر محسوسی در بازده استخراج روش پیش‌تغلیظ پس از ۷ بار تکرار با همان جاذب اولیه مشاهده نشد. این نتیجه‌ها بیانگر قابلیت استفاده مجدد خوب جاذب پیشنهادی برای پیش‌تغلیظ  $Zn^{2+}$  است.

بررسی ویژگی‌های تجزیه‌ای و کاربرد روش

یک نمونه از منحنی درجه‌بندی به‌دست آمده پس از پیش‌تغلیظ غلظت‌های گوناگون  $Zn^{2+}$  در شکل ۸ نمایش داده شده است. این منحنی نشان می‌دهد که پس از انجام پیش‌تغلیظ، روش طیف‌نورسنجی با استفاده از واکنشگر HDZ در گستره ۱۰/۰ تا  $250/0 \mu g L^{-1}$  پاسخ خطی ایجاد می‌کند.



شکل ۸ منحنی درجه‌بندی به‌دست آمده برای  $Zn^{2+}$  پس از پیش‌تغلیظ به‌وسیله  $Fe_3O_4@SiO_2-8-HQ$  در شرایط بهینه

انحراف استاندارد نسبی (RSD) برای ۷ بار پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری  $Zn^{2+}$  با غلظت  $50/0 \mu g L^{-1}$  برابر ۲/۹۳٪ شد. حد تشخیص روش (۳σ) برابر  $3/4 \mu g L^{-1}$  به دست آمد. مقدار فاکتور غنی‌سازی بر اساس نسبت شیب منحنی‌های درجه‌بندی پس و پیش از پیش‌تغلیظ برابر ۸۴ محاسبه شد.

برای بررسی کارایی روش پیشنهادی در تجزیه نمونه‌هایی حقیقی، این روش برای اندازه‌گیری  $Zn^{2+}$  در چند نمونه آب و پساب به کار گرفته شد. پیش از تجزیه، نمونه‌ها آماده‌سازی شدند.

مطالعه اثر مزاحمت سایر یون‌ها

به‌منظور ارزیابی گزینش پذیری روش، اثر مزاحمت یون‌های خارجی بر روی پیش‌تغلیظ  $Zn^{2+}$  مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار، نمک‌ها و یون‌های فلزی گوناگون در غلظت‌های متفاوت به‌طور مجزا به محلول‌هایی حاوی  $Zn^{2+}$  با غلظت  $20/0 \mu g L^{-1}$  افزوده شد و روش پیشنهادی برای پیش‌تغلیظ بر روی آن‌ها انجام شد. حد تحمل<sup>۱</sup> به‌عنوان غلظتی از یون خارجی تعریف شد که موجب خطایی به اندازه  $\pm 5\%$  در اندازه‌گیری  $Zn^{2+}$  ( $20/0 \mu g L^{-1}$ ) شود. نتیجه‌های به‌دست آمده در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به جدول، معلوم است که تنها  $Al^{3+}$  و  $Ag^+$  مزاحمت جدی دارند و اغلب کاتیون‌ها و آنیون‌های رایج مزاحمتی ایجاد نمی‌کنند.

جدول ۳ بیشترین غلظت قابل تحمل یون‌ها و نمک‌های خارجی برای پیش‌تغلیظ  $Zn^{2+}$  ( $20/0 \mu g L^{-1}$ ) در شرایط بهینه

حد تحمل	نمک یا یون
۱,۲ g	KSCN, NaCl
۷۵۰ mg	$Mg^{2+}$ , $Na_2S_2O_3$
۴۰۰ mg	$Mn^{2+}$ , $K_2HPO_4$ , $Ca^{2+}$
۳۰۰ mg	$Co^{2+}$ , $Cr^{6+}$
۵۰ mg	$Fe^{3+}$ , $Cu^{2+}$
۳۰ mg	$Ni^{2+}$
۵ mg	$Hg^{2+}$
۱ mg	$Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$
۰,۲ mg	$Ag^+$ , $Al^{3+}$

قابلیت استفاده مجدد از جاذب

به‌منظور ارزیابی قابلیت استفاده مجدد از جاذب  $Fe_3O_4@SiO_2-8-HQ$ ، چندین بار فرایند جذب  $Zn^{2+}$  بر روی جاذب و شویش آن به‌صورت ناپیوسته تکرار شد. برای این کار، ۰,۳ g جاذب تازه تهیه شده با ۵۰/۰ ml محلول  $Zn^{2+}$  با غلظت  $50/0 \mu g L^{-1}$  برای مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت هم‌زده شد. در ادامه، واجذب  $Zn^{2+}$  از روی جاذب مطابق روش عمومی انجام

1. Tolerance limit

سیلیکایی و اصلاح شده با ۸-هیدروکسی کینولین با موفقیت برای استخراج و پیش‌تغلیظ یون‌های  $Zn^{2+}$  از محلول به‌کار گرفته شد. سنتز نانوذرات و اعمال پوشش و اصلاح آن‌ها با استفاده از روشی ساده انجام شد. اثر عامل‌های گوناگون اثرگذار بر میزان استخراج و فاکتور غنی‌سازی  $Zn^{2+}$  مورد بررسی قرار گرفت. جذب  $Zn^{2+}$  بر روی جاذب  $Fe_3O_4@SiO_2-8-HQ$  از سینتیک شبه مرتبه دوم و هم‌دمای جذب سطحی لانگمویر پیروی می‌کند. واجذب  $Zn^{2+}$  از روی جاذب با ۲ ml محلول نیتریک اسید  $0.1 \text{ mol l}^{-1}$  امکان‌پذیر بود و قابلیت استفاده مجدد جاذب پیشنهادی نیز خوب بود. روش پیشنهادی از فاکتور غنی‌سازی بالا و حد تشخیص پایینی برخوردار است. روش پیشنهادی برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری یون  $Zn^{2+}$  در نمونه‌های آب و پساب بسیار مناسب بود.

### سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از دانشگاه آزاد اسلامی واحد لامرد به خاطر حمایت از این کار پژوهشی سپاسگزارند.

برای احراز درستی نتیجه‌ها، به هریک از نمونه‌ها مقادیر گوناگونی از  $Zn^{2+}$  استاندارد افزوده و مقدار بازیابی<sup>۲</sup> در آن‌ها اندازه‌گیری شد. نتیجه‌ها در جدول ۴ آورده شده‌اند و نشان می‌دهند که روش پیشنهادی از بازیابی خوبی برخوردار است.

جدول ۴ نتیجه‌های اندازه‌گیری و بازیابی  $Zn^{2+}$  در نمونه‌های حقیقی

نمونه حقیقی	$Zn^{2+}$ افزوده شده ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	$Zn^{2+}$ اندازه‌گیری شده ( $n=5$ ) ( $\pm SD$ ) ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	درصد بازیابی (%R)
آب شبکه شهری لامرد	۰٫۰	$27.2 \pm 2.54$	-----
	۲۵٫۰	$53.3 \pm 0.77$	۱۰۴٫۴
آب دریا	۱۰۰٫۰	$124.5 \pm 1.06$	۹۷٫۳
	۰٫۰	$141.8 \pm 2.29$	-----
	۲۵٫۰	$165.5 \pm 2.12$	۹۴٫۸
پساب خروجی پتروشیمی	۱۰۰٫۰	$237.4 \pm 0.65$	۹۵٫۶
	۰٫۰	$81.3 \pm 1.33$	-----
	۲۵٫۰	$107.9 \pm 1.84$	۱۰۶٫۴
	۱۰۰٫۰	$178.0 \pm 3.17$	۹۶٫۷

### نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  با پوشش

### مراجع

- [1] Tajik, S.; Taher, M.A.; Desalination, 278, 57–64, 2011.
- [2] Krężel, A.; Maret, W.; Arch. Biochem. Biophys., 2016, in press ( doi: 10.1016/j.abb.2016.04.010).
- [3] Li, J.; Yin, C.; Huo, F.; Dyes Pigments, 131, 100–133, 2016.
- [4] Yılmaz, S.; Tokalioğlu, S.; Şahan, S.; Ülgen, A.; Şahan, A.; Soykan, C.; J. Trace Elem. Med. Bio., 27, 85–90, 2013.
- [5] Roushani, M.; Abbasi, S.; Khani, H.; Sahraei, R.; Food Chem., 173, 266–273, 2015.
- [6] Chen, S.-Y.; Chang, C.-N.; Li, C.-L.; Jane Tsai, S.-J.; Anal. Chim. Acta, 550, 156–163, 2005.
- [7] Peña-Vázquez, E.; Villanueva-Alonso, J.; Bermejo-Barrera, P.; J. Anal. At. Spectrom., 22, 642–649, 2007.
- [8] Wälle, M.; Koch, J.; Günther, D.; J. Anal. At. Spectrom., 23, 1285–1289, 2008.
- [9] Rastegarzadeh, S.; Rezaei, V.; Sens. Actuators B: Chem., 129, 327–331, 2008.
- [10] Gumus, G.; Filik, H.; Demirata, B.; Anal. Chim. Acta, 547, 138–143, 2005.
- [11] Patnaik, P.; “Dean's Analytical chemistry Handbook”, 2nd Edition, McGraw-Hill,

1. Recovery

- USA, 6.34, 2004.
- [12] Marczenko, Z.; Blacerczak, M.; "Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis", 1st Edition, Elsevier, Netherlands, 467–470, 2000.
- [13] Ghaedi, M.; Niknam, K.; Shokrollahi, A.; Niknam, E.; Rajabi, H.R.; Soylak, M.; J. Hazard. Mater., 155, 121–127, 2008.
- [14] Ghaedi, M.; Niknam, K.; Shokrollahi, A.; Niknam, E.; Ghaedi, H.; Soylak, M.; J. Hazard. Mater., 158, 131–136, 2008.
- [15] Khajeh, M.; J. Hazard. Mater., 172, 385–389, 2009.
- [16] Zhu, X.; Chang, X.; Cui, Y.; Zou, X.; Yang, D.; Hu, Z.; Microchem. J., 86, 189–194, 2007.
- [17] Hajjaligol, S.; Taher, M.A.; Malekpour, A.; J. AOAC Int., 91, 1446–1452, 2008.
- [18] Mostafavi, A.; Afzali, D.; Taher, M.A.; Anal. Sci., 22, 849–853, 2006.
- [19] Kagaya, S.; Maeba, E.; Inoue, Y.; Kamichatani, W.; Kajiwara, T.; Yanai, H.; Saito, M.; Tohda, K.; Talanta, 79, 146–152, 2009.
- [20] Tuzen, M.; Saygi, K.O.; Soylak, M.M.; J. Hazard. Mater., 152, 632–639, 2008.
- [21] Karimi, M.A.; Mohammadi, S.Z.; Mohadesi, A.; Hatefi-Mehrjardi, A.; Mazloum-Ardakani, M.; Sotudehnia Korani, L.; Askarpour Kabir, A.; Sci. Iran. F, 18, 790–796, 2011.
- [22] Bagheri, A.; Behbahani, M.; Amini, M.M.; Sadeghi, O.; Tootoonchi, A.; Dahaghi, Z.; Microchim. Acta, 178, 261–268, 2012.
- [23] Karim, M.A.; Hatefi-Mehrjardi, A.; Askarpour Kabir, A.; Croat. Chem. Acta, 87, 129–136, 2014.
- [24][24] Wang, Y.; Luo, X.; Tang, J.; Hu, X.; Xu, Q.; Yang, C.; Anal. Chim. Acta, 713, 92–96, 2012.
- [25] Sun, L.; Zhang, C.; Chen, L.; Liu, J.; Jin, H.; Xu, H.; Ding, L.; Anal. Chim. Acta, 638, 162–168, 2009.
- [26] Karatapanis, A.E.; Fiamegos, Y.; Stalikas, C.D.; Talanta, 84, 834–839, 2011.
- [27] Zhai, Y.; Duan, S.; He, Q.; Yang, X.; Han, Q.; Microchim. Acta, 169, 353–360, 2010.
- [28] Bruno, T.J.; Svoronos, P.D.N.; Handbook of basic tables for chemical analysis, 2nd Edition, CRC Press, USA, 387–401, 2003.
- [29] Tan, I.A.W.; Ahmad, A.L.; Hameed, B.H.; J. Hazard. Mater., 164, 473–482, 2009.
- [30] Emadi, M.; Shams, E.; J. Iran Chem. Soc., 10, 325–332, 2013.
- [31] Hao, Y.M.; Chen, M.; Hu, Z.B.; J. Hazard. Mater., 184, 392–399, 2010.
- [32] Sadeghi-Kiakhani, M.; Arami, M.; Gharanjig, K.; J. Environ. Chem. Eng., 1, 406–415, 2013.
- [33] Rahmani, A.; Zavvar Mousavi, H.; Fazli, M.; Desalination, 253, 94–100, 2010.
- [34] Foo, K.Y.; Hameed, B.H.; Chem. Eng. J., 156, 2–10, 2010.

## Application of magnetic iron oxide nanoparticles functionalized with 8-hydroxyquinoline for preconcentration of Zn<sup>2+</sup> ions prior

A.R. Hashemi<sup>1</sup>, A. Taheri<sup>2,\*</sup> and K.Mansouri<sup>1</sup>

1. MSc in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Lamerd Branch, Islamic Azad University, Lamerd, Iran

2. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Lamerd Branch, Islamic Azad University, Lamerd, Iran

Received: July 2016, First Revised: September 2016, Second Revised: November 2016, Accepted: December 2016

**Abstract:** A new method for solid-phase extraction and preconcentration of trace Zn<sup>2+</sup> ions from aqueous solution using silica coated magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles modified with 8-hydroxyquinoline (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-8-HQ) as adsorbent prior to spectrophotometric determination with dithizone is described. Magnetic sorbent was characterized by SEM and FT-IR techniques. All adsorption experiments were carried out in a batch system. The magnetic adsorbent bearing the Zn<sup>2+</sup> was easily separated from the aqueous solution by applying an external magnetic field and the adsorbed Zn<sup>2+</sup> was desorbed using an acidic solution. Various factors which influenced the recovery of the analyte including solution pH, contact time, adsorbent dosage, sample volume, concentration and volume of desorbing solution, and foreign ions were investigated. The experimental adsorption data were well fitted to the Langmuir isotherm model. Kinetic studies showed that the adsorption followed pseudo-second-order model. Under the optimal, the enrichment factor, detection limit and relative standard deviation for determination of Zn<sup>2+</sup> (50 µg l<sup>-1</sup>) were found to be 84, 2.7 µg l<sup>-1</sup>, and 2.93%, respectively. The proposed method was successfully applied to the determination of zinc in real water and wastewater samples.

**Keywords:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic nanoparticles, Zn<sup>2+</sup> ions; 8-Hydroxyquinoline, Preconcentration