

نسیم دهقان^۱، مهدیه چگنی^{۲*} و مهدی حسینی^۳

- ۱- کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی اراک، اراک، ایران
- ۲- استادیار شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت ... بروجردی (ره)، بروجرد، ایران
- ۳- استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت ... بروجردی (ره)، بروجرد، ایران

دریافت: مهر ۱۳۹۷، بازنگری: بهمن ۱۳۹۷، پذیرش: بهمن ۱۳۹۷

چکیده: در این پژوهش، روش توسعه یافته‌ای برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری یون نقره با روش استخراج فاز جامد به شیوه ناپیوسته به کمک ستون پرشده از نانوالومینا اصلاح شده با لیگاند ۵-دی‌متیل-آمینوبنزیلیدین رودانین (PDR) به‌عنوان فاز جامد استفاده شده است. فاز جامد با تجمع لیگاند PDR بر نانوالومینا پوشش داده شده با ماده فعال در سطح سدیم دودسیل سولفات (SDS) تهیه شد. در روش ناپیوسته عامل‌های متفاوت و مؤثر بر فرایند نمانند pH محلول نمونه حاوی نقره، غلظت و مقدار لیگاند، دمای تهیه جاذب، مقدار جاذب، مدت تماس جاذب با محلول نمونه و مقدار SDS مطالعه و مقدارهای بهینه انتخاب شدند. به منظور بررسی رفتار جذبی نقره بر سطح جاذب، مدل‌های هم‌دما جذب سطحی فرندلیچ و لانگمویر بررسی شدند. همچنین، اثر مزاحمت یون‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. ارقام شایستگی روش شامل انحراف استاندارد نسبی روش (RSD) برای ۹ اندازه‌گیری تحت شرایط بهینه ۱٫۵۴٪ و حدتشخیص روش (LOD) برابر $7.7 \mu\text{g l}^{-1}$ به‌دست آمد. در روش ستونی متغیرهایی مانند نوع شوینده، غلظت شوینده، مقدار جاذب، تعداد دفعات استفاده از ستون، حجم شوینده، سرعت جریان نمونه شوینده، حجم بهینه نمونه و ظرفیت جاذب بررسی و بهینه شدند. مقدار RSD برای ۸ اندازه‌گیری تحت شرایط بهینه، ۲٫۳۵٪ و LOD برابر $8.9 \mu\text{g l}^{-1}$ به‌دست آمد. نتایج نشان داد که روش به‌کارگرفته شده به شیوه پیوسته و ناپیوسته، ساده و حساس، مناسب برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری نقره در نمونه‌های آبی و نمونه‌های حقیقی است.

واژه های کلیدی: استخراج فاز جامد، نقره، نانو آلومینای اصلاح شده، لیگاند ۵-دی‌متیل - آمینوبنزیلیدین رودانین

مقدمه
است که تعیین مقادیر ناچیز آن در محیط‌های متفاوت نیازی اساسی است. این یون تمایل زیادی به تشکیل کمپلکس با لیگاندهای متفاوت آلی و معدنی دارد. رهایش یون‌های نقره برای سلامتی انسان و محیط‌زیست مضر است. بنابراین، یافتن

ترکیبات حاوی نقره برای صنایع و فراورده‌های زیادی، مهم است و به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان کاتالیست [۱]، الکتروود [۲] و عامل‌های ضدباکتری [۳] کاربرد دارد. نقره از فلزات گران‌بهای

توانایی زیادی در جداسازی و تغلیظ یون‌های فلزی دارد [۲۵]. در این پژوهش، از روش استخراج فاز جامد با توجه به مزایایی مانند سادگی عملکرد، فاکتور تغلیظ بالا، جداسازی سریع فازها، گزینش‌پذیری بالا، ظرفیت بالا و توانایی اتصال با تجهیزات متفاوت که نسبت به روش‌های دیگر مانند استخراج مایع-مایع دارد، استفاده شده است [۲۶ تا ۲۸].

در این پژوهش، برای استخراج نقره از نانوالومینا پوشیده شده با سدیم دودسیل سولفات و لیگاند حساس رودانین استفاده و اثر عوامل متفاوت برای این روش بهینه شد.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

لیگاند ۵و۴-دی‌متیل-آمینوبنزیلیدین رودانین (PDR)^۱، سدیم دودسیل سولفات (SDS)^۲، نمک کاتیون‌های متفاوت از شرکت مرک، ۷-نانوالومینا با اندازه ذرات ۲۰ تا ۴۰ نانومتر (شرکت دگوسا)، حلال‌های اتانول، آمونیم هیدروکسید و نیتریک اسید (شرکت دکتر مجلی) خریداری شدند. دستگاه جذب اتمی شعله‌ای (مدل Shimadzu 680 -ژاپن)، دستگاه pH متر (مدل Metrohm Lab-827) برای تنظیم pH محلول‌ها، پمپ خلأ SH-CAP و همزن الکتریکی (مدل HP - 3000) به کار گرفته شدند. به منظور تعیین مقدار یون نقره در دستگاه جذب اتمی شعله‌ای از لامپ کاتدی توخالی نقره استفاده شد.

تهیه نمونه‌های حقیقی آب و فیلم رادیولوژی

روش هضم فیلم رادیولوژی: ۲ گرم از فیلم رادیولوژی را بریده و به تکه‌های خیلی ریز تقسیم و به آن نیتریک اسید غلیظ افزوده و با هیتز گرمادهی شد. پس از هضم کامل، مخلوط به دست آمده صاف شد. برای تهیه نمونه آب طبیعی ۲۰۰ میلی‌لیتر آب رودخانه و آب دریای خزر و آب فاضلاب مس سرچشمه کرمان، آب چاه (دانشگاه آزاد اراک) و آب آشامیدنی شهری (اراک) پس از عبور از دیسک اکتادسیل با منافذ ۴۷ میکرومتر به منظور حذف ذرات معلق

روش‌های شناسایی و اندازه‌گیری یون نقره برای حفظ سلامتی آب آشامیدنی، غذا و محیط‌زیست موضوعی مهم است [۴ تا ۶]. اندازه‌گیری مستقیم نقره در غلظت‌های کم در نمونه‌هایی با بافت‌های پیچیده حتی با سامانه‌های دستگاهی پیشرفته مشکل است و برخی از روش‌ها مانند طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت القایی، طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی [۷ و ۸]، فلوروسانس اتمی [۹]، روش‌های پتانسیومتری [۱۰] پیچیده و گران‌قیمت هستند. به همین دلیل، مرحله تغلیظ و استخراج لازم به نظر می‌رسد. برای غلبه بر این مشکلات، تلاش‌های گسترده‌ای برای به کار بردن روش‌های ساده‌تر و مؤثرتر انجام شده است. برخی از این روش‌ها مراحل سختی برای ساخت ترکیبات دارند. بنابراین، استفاده از ترکیبات نانو با توجه به ساختار آن‌ها به عنوان یک روش مهم مطرح است [۱۱ تا ۱۴].

استخراج فاز جامد (SPE)^۱ از جمله روش‌های شناسایی و جداسازی مواد است که بر پایه تمایل جذب سطحی مواد بر یکدیگر پایه‌گذاری شده است. استخراج فاز جامد از کروماتوگرافی معمولی مشتق شده است که در آن از یک محیط جاذب برای جداسازی نمونه‌ها بر پایه تفاوت در برقراری تعادل با محیط جاذب استفاده می‌شود.

نانوالومینا، کاربرد زیادی در ساخت مواد چندسازه، ساخت کاتالیست‌ها، بالابردن مقاومت فرسایشی کفپوش‌های لاستیکی، افزایش استحکام سرامیک‌ها، تولید ساینده‌ها و حذف فلزات سنگین از آب‌های آشامیدنی را دارد [۱۵ و ۱۶]. برای اندازه‌گیری نقره به طور معمول از روش‌هایی مانند افزایش استاندارد [۱۷]، رنگ‌سنجی [۱۸]، طیف‌سنجی بر نوار آزمون نوری [۱۹]، انجماد قطره آلی شناور [۲۰]، نانولوله‌های کربنی [۲۱]، رزین غیریونی XAD-16 [۲۰]، دانه‌های گیاهی [۲۳] و نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده [۲۴] استفاده می‌شود. چون سطح ۷- نانو آلومینا دارای بار مثبت است، بنابراین، توانایی جذب گونه‌های SDS با بار منفی را در pH پایین دارد. نانوالومینای اصلاح شده به دلیل سطح ویژه زیاد، ظرفیت جذب بالا و فعالیت شیمیایی زیاد،

1. Solid phase extraction 2. (p-dimethylaminobenzylidene)rhodanine = PDR 3. Sodium dodecyl sulfate

و آلودگی احتمالی، در pH مشخصی تنظیم شدند.

بهبودسازی عامل‌های مؤثر بر فرایند

در این پژوهش، در روش ناپیوسته عامل‌های متفاوتی مانند pH محلول نمونه، مقدار لیگاند، دمای مؤثر تهیه جاذب، مقدار جاذب، مقدار سدیم دودسیل سولفات و اثر مزاحمت‌های گونه‌های متفاوت مطالعه و بررسی شد. همچنین، به منظور بررسی سازوکار جذب نقره بر جاذب، هم‌دمای جذب سطحی لانگمویر و فرن‌دلیچ مورد بررسی قرار گرفتند. در روش ستونی (غیر از عامل‌های مشترک مانند: pH و...) عامل‌های تأثیرگذار دیگری مانند نوع شوینده، غلظت شوینده، سرعت جریان عبور محلول نمونه از جاذب، سرعت جریان شوینده، حجم نمونه، حجم شوینده و ظرفیت جذب بررسی شد. عامل‌های نشان‌دهنده ارقام شایستگی روش مانند حد تشخیص، انحراف استاندارد نسبی و دامنه خطی نیز مورد بررسی قرار گرفت.

روش تهیه فاز جامد

۱ گرم نانوالومینا فعال شده در بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته و سپس، ۴۰ میلی‌لیتر آب حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم SDS به آن افزوده شد. پس از افزودن ۱۰ میلی‌لیتر لیگاند ۰/۰۰۲ مولار، با چند قطره نیتریک اسید غلیظ pH مخلوط برابر با ۲ تنظیم شد. مخلوط به مدت ۱٫۵ ساعت در دمای ۳۵ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد با همزن مغناطیسی هم‌زده شد، سپس، مخلوط صاف و فاز جامد به دست آمد.

روش اندازه‌گیری نقره

پیش تغلیظ و اندازه‌گیری مقدار یون نقره در نمونه‌ها به دو روش ناپیوسته^۱ و ستونی جداگانه انجام گرفت.

نتیجه‌ها و بحث

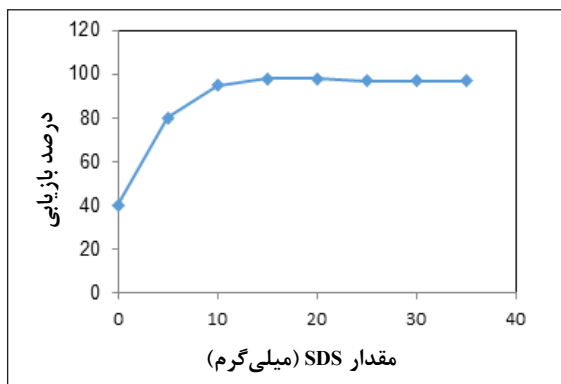
بررسی اثر pH بر مقدار جذب نقره به روش ناپیوسته

pH از جمله عوامل مهم در تشکیل کمپلکس بین یون‌های فلزی و فاز جامد است که تأثیر زیادی بر شکل یون‌ها در محلول به صورت آزاد یا صورت‌های دیگر (مانند کمپلکس، رسوب و...) دارد. محیط‌های اسیدی و بازی می‌توانند دو اثر متفاوت را بر جذب یون‌های فلزی بگذارند. در محلول‌های خیلی اسیدی یون هیدرونیوم (H_3O^+) به علت بالابودن غلظت می‌تواند موقعیت‌های پیوندی لیگاند را پروتونه کند و در نتیجه لیگاند از سطح نانوالومینا جدا شود. همچنین، جای خالی بر جاذب یا لیگاند برای جذب یون فلزی باقی نگذارد. در محیط‌های بازی نیز به دلیل تشکیل هیدروکسید یون‌های فلزی ($M(OH)_n$) و در نتیجه بالابودن غلظت یون‌های هیدروکسید (OH^-)، یون فلزی از حالت آزاد در محلول (M^{n+}) خارج می‌شود. گستره pH ۱ تا ۹ انتخاب شد. نتایج نشان داد که بیشترین مقدار جذب نقره بر جاذب در pH برابر ۶ اتفاق می‌افتد (شکل ۱). بنابراین، این pH به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

در روش ناپیوسته به منظور استخراج مؤثر در تمامی مراحل از ۲۰ میلی‌لیتر محلول نقره با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر استفاده شد و پس از افزودن جاذب و تنظیم pH برابر با ۶، حجم نهایی به ۳۰ میلی‌لیتر رسید و پس از اختلاط، به کمک کاغذ صافی مخلوط صاف شد. سپس، مقدار یون نقره محلول زیر صافی با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد.

در روش ستونی یک ستون از جنس پلی‌اتیلن تهیه (cm) 50×10 و ابتدا و انتهای آن با پشم شیشه برای نگهداری جاذب پر شد. سپس، مقدار ۰/۱۵ گرم جاذب که از مخلوط کردن همگن ۰/۱ گرم سیلیکا پودر شده با مش ۵۰ تا ۱۰۰ و ۰/۰۵ گرم جاذب تهیه شده بود، پر شد. سپس، ستون به لوله‌های سیلیکونی پمپ خالاً وصل شد. ۱۰ میلی‌لیتر محلول نمونه حاوی ۱ میلی‌گرم بر لیتر نقره که pH آن برابر با ۶ تنظیم شده بود با سرعت ۰/۵۵ میلی‌لیتر بر دقیقه از ستون عبور داده شد. پس از عبور این محلول، ستون با ۰/۵ میلی‌لیتر محلول شوینده تیو اوره-اسید شسته و یون‌های نقره جذب شده بر فاز جامد (جاذب) با شوینده واجذب و سپس، با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای مقدار نقره تعیین شد.

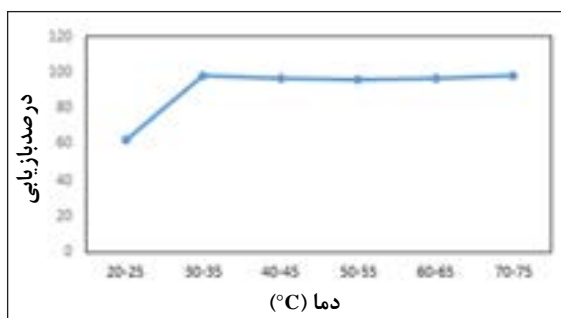
عنوان یک ماده فعال در سطح آنیونی نشانده شده بر نانوالومینا، مورد بررسی قرار گرفته است. جذب SDS بر نانوالومینا می‌تواند به شکل نیم‌میسل (یعنی از طرف سر به هم نزدیک شده و حفره میسلی تشکیل دهند و دم‌های آن‌ها رو به بیرون باشد) باشد. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار SDS تا ۱۵ میلی‌گرم مقدار استخراج افزایش یافته و پس از آن به‌طور تقریبی ثابت می‌ماند (شکل ۳).



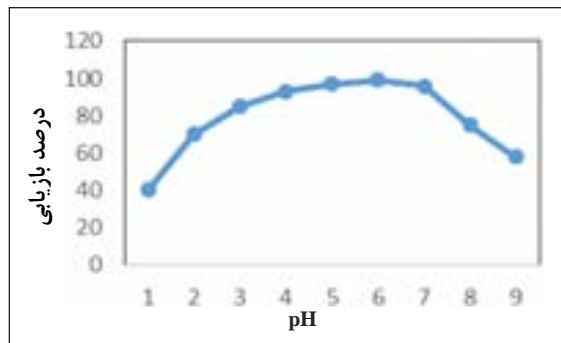
شکل ۳ بررسی اثر مقدار SDS بر مقدار جذب نقره (مقدار لیگاند = ۳ mg، $[Ag^+] = 10 \text{ mg l}^{-1}$ ، مقدار جاذب = ۰٫۰۵ g، pH=۶، حجم نمونه = ۳۰ ml)

بررسی اثر دما در تهیه جاذب

در این پژوهش، برای به‌دست آوردن جاذب مناسب، اثر دما بر تهیه جاذب در گستره ۲۰ تا ۷۵ درجه سانتی‌گراد بررسی شد. نتایج نشان داد که در گستره دمایی ۳۰ تا ۳۵ درجه سانتی‌گراد جاذب بهتری تهیه شده که بیشترین استخراج را داشته و افزایش بیشتر دما تأثیری بر فرایند استخراج ندارد (شکل ۴).



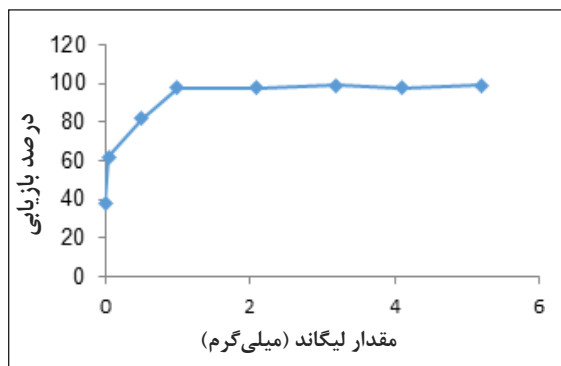
شکل ۴ بررسی اثر دما بر تهیه جاذب برای استخراج نقره (مقدار لیگاند = ۳ mg، $[Ag^+] = 10 \text{ mg l}^{-1}$ ، مقدار جاذب = ۰٫۰۵ g، pH=۶، حجم نمونه = ۳۰ ml)



شکل ۱ اثر pH بر مقدار جذب نقره ($[Ag^+] = 6.66 \text{ mg l}^{-1}$ ، مقدار جاذب = ۰٫۰۵ g، pH=۶، حجم نمونه = ۳۰ ml)

بررسی اثر مقدار لیگاند بر مقدار جذب نقره

مقدار لیگاند و در نتیجه تعداد جایگاه‌های فعال موجود بر سطح نانوالومینای اصلاح شده بر مقدار جذب یون نقره تأثیر زیادی دارد. یون نقره با لیگاند متصل به سطح نانوالومینا تشکیل کمپلکس داده و به دام می‌افتد. در این بررسی، جاذب‌هایی با غلظت‌های متفاوت از لیگاند (PDR) ساخته شد. نتایج نشان داد که در مقادیر بیشتر از ۱ میلی‌گرم، استخراج (جذب نقره با جاذب) به حداکثر مقدار خود می‌رسد (شکل ۲). بنابراین، مقدار ۱ میلی‌گرم به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.



شکل ۲ اثر مقدار لیگاند بر مقدار جذب نقره (مقدار جاذب = ۰٫۰۵ g، pH=۶، $[Ag^+] = 6.66 \text{ mg l}^{-1}$ ، حجم نمونه = ۳۰ ml)

بررسی اثر مقدار سدیم دودسیل سولفات بر مقدار جذب نقره

از آنجایی که سطح نانوالومینا مثبت است، ماده فعال در سطح آنیونی می‌تواند پس از تشکیل میسل بر آن جذب سطحی شود. از طرفی وجود SDS باعث ایجاد جایگاه‌های فعالی برای جذب لیگاند می‌شوند. در اینجا تأثیر مقدار سدیم دودسیل سولفات (SDS) به

بررسی هم‌دهماهای جذب سطحی لانگمویر و فرن‌دلیچ در سامانه ناپیوسته

هم‌دهما جذب سطحی در توصیف چگونگی اثر متقابل حل‌شده با جاذب مهم است. ارائه یک مدل جذب مناسب در بهینه‌سازی فرایند جذب نقش اساسی دارد. در این پژوهش، هم‌دهما جذب لانگمویر و فرن‌دلیچ مورد بررسی قرار گرفت [۲۹].

هم‌دهما لانگمویر برای جذب تک لایه بر سطحی با تعداد موقعیت‌های معین بیان می‌شود. این هم‌دهما از معادله ۱ پیروی می‌کند.

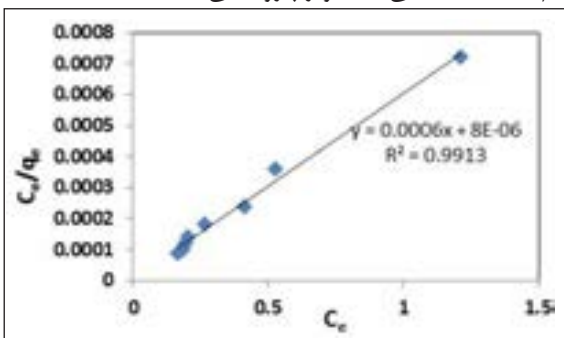
$$C_e/q_e = 1/(q_{max} b) + C_e/q_{max} \quad (1)$$

که در آن، q_{max} بیش‌ترین جذب تک لایه برحسب میلی‌گرم بر لیتر، C_e غلظت تعادلی یون فلزی، q_e مقدار یون جذب‌شده در واحد وزن جاذب در حالت تعادل برحسب میلی‌گرم بر لیتر، b ثابت لانگمویر است.

هم‌دهما فرن‌دلیچ برای جذب بر سطح ناهمگن است. گرمای جذب سطحی با افزایش مقدار جذب، کاهش می‌یابد. هم‌دهما فرن‌دلیچ از معادله (۲) پیروی می‌کند.

$$\text{Log } q_e = \text{Log } k_f + 1/n \text{ Log } C_e \quad (2)$$

که در آن، k_f و n ثابت‌های فرن‌دلیچ هستند که نشان‌دهنده ظرفیت جذب برحسب میلی‌گرم بر گرم هستند که از رسم نمودار خطی $\text{Log } q_e$ برحسب $\text{Log } C_e$ به‌دست می‌آیند. هم‌دهماهای لانگمویر و فرن‌دلیچ مربوط به جذب یون نقره در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است. باتوجه به ضریب همبستگی‌های به‌دست آمده از نمودارهای لانگمویر و فرن‌دلیچ، یون نقره در این روش از هم‌دهما جذب سطحی لانگمویر پیروی می‌کند.

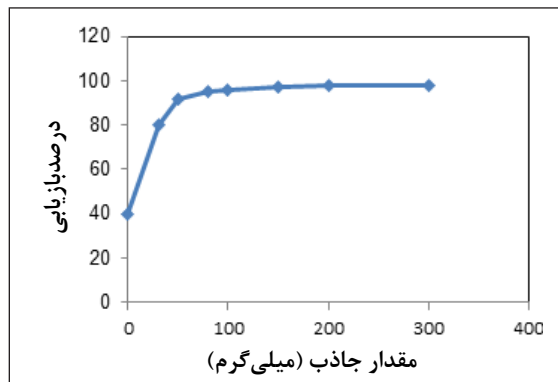


شکل ۷ بررسی جذب نقره با معادله لانگمویر (مقدار لیگاند $5.3 = \text{mg}$ ، $[\text{Ag}^+] = 10 \text{ mg l}^{-1}$ ، مقدار جاذب $g = 0.05$ ، $\text{pH} = 6$ ، حجم نمونه 30 ml)

$$\frac{1}{2} Z f^{\wedge} \tilde{A} = Z \frac{1}{4} \langle , \hat{A} \{ , \hat{I} \ddagger \mu Z \ddagger$$

بررسی اثر مقدار فاز جامد بر مقدار جذب نقره

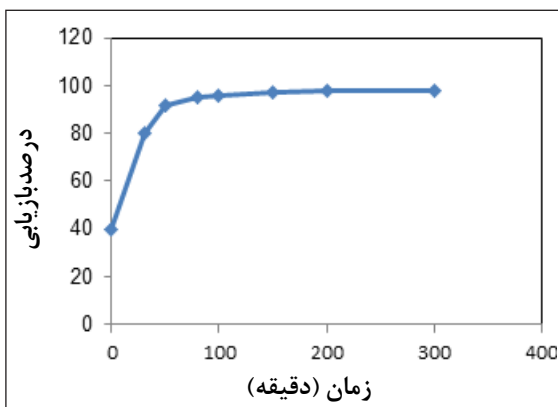
مقدار فاز جامد در تغلیظ و جداسازی یون نقره نقش مهمی دارد. مقادیر ۱ تا 300 mg از جاذب مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج به‌دست آمده (شکل ۵)، مقدار 200 mg به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.



شکل ۵ بررسی مقدار فاز جامد بر جذب یون نقره (مقدار لیگاند $5.3 = \text{mg}$ ، $[\text{Ag}^+] = 10 \text{ mg l}^{-1}$ ، مقدار جاذب $g = 0.05$ ، $\text{pH} = 6$ ، حجم نمونه 30 ml)

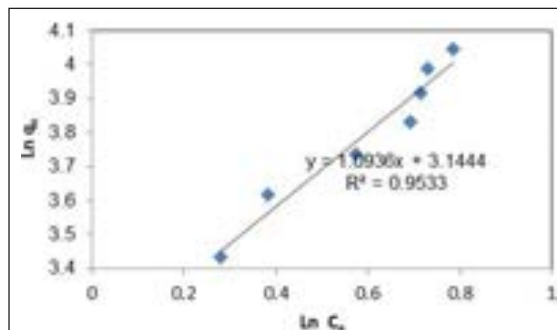
بررسی اثر زمان تماس بر مقدار جذب نقره

زمان اختلاط محلول نمونه حاوی نقره با جاذب مورد بررسی قرار گرفته شد. در مدت‌های متفاوت ۱ تا ۹۰ دقیقه در شرایط یکسان، محلول نمونه با جاذب هم‌زده شد. نتایج بررسی نشان داد که بیشترین مقدار استخراج پس از ۲۰ دقیقه به‌دست می‌آید و با گذشت زمان مقدار استخراج به‌طور تقریبی ثابت است (شکل ۶).



شکل ۶ بررسی اثر مدت تماس جاذب با محلول نقره (اختلاط) (مقدار لیگاند $5.3 = \text{mg}$ ، $[\text{Ag}^+] = 10 \text{ mg l}^{-1}$ ، مقدار جاذب $g = 0.05$ ، $\text{pH} = 6$ ، حجم نمونه 30 ml)

شود تا عامل تغلیظ بالاتری به‌دست آید. در این مرحله، گونه‌های مورد اندازه‌گیری جذب‌شده بر فاز جامد، از آن خارج و به فاز مایع برمی‌گردند تا برای اندازه‌گیری تجزیه‌ای مناسب شوند. حلالی برای واجذب مناسب است که بتواند یون‌های فلزی جذب‌شده بر فاز جامد را به‌خوبی از آن جدا و درصد بازیافت بالایی برای آنالیت‌ها ایجاد کند. از طرفی، حلال به‌کارگرفته شده بر قابلیت استفاده دوباره از فاز جامد بی‌تأثیر باشد. در این پژوهش، به منظور واجذب یون‌های فلزی جذب‌شده، حلال‌های متفاوتی بررسی شدند که تیواوره‌هیدروکلریک اسید ۱ مولار بالاترین درصد بازیافت یون‌های فلزی را داشت و به خوبی می‌توانست یون نقره را از فاز جامد جدا کند (جدول ۱).



شکل ۸ بررسی جذب نقره با معادله فرندلیچ
 (مقدار لیگاند $\Delta_3 = 10 \text{ mg l}^{-1}$ ، $\text{pH} = 6$)
 (مقدار جاذب $g = 0.05$ ، $\text{pH} = 6$ ، حجم نمونه = ۳۰ ml)

جدول ۱ بهینه‌سازی نوع شوینده

درصد بازیابی	غلظت شوینده (Mol l^{-1})	نوع شوینده
۰	۰٫۲	EDTA
۰	۱٫۰	HNO_3
۳۱	۰٫۲	تیواوره
۳۸	۰٫۲	NaSCN
۶۵	۱٫۰	سدیم تیوسولفات
۹۲	۰٫۲	تیواوره - هیدروکلریک اسید ۱ مولار

شرایط آزمایش: مقدار لیگاند = ۵٫۳ mg
 $[\text{Ag}^+] = 1 \text{ mg l}^{-1}$ ، مقدار جاذب $g = 0.05$ ، $\text{pH} = 6$
 حجم نمونه = ۱۰ ml، حجم شوینده = ۲ ml

بررسی مقدار فاز جامد در روش ستون

مقدار فاز جامد جاذب در پیش‌تغلیظ و جداسازی یون نقره نقش مهمی دارد. مقادیر ۵ تا ۱۰۰ میلی‌گرم از جاذب در داخل ستون مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل ۹ مقدار ۵۰ mg میلی‌گرم به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. برای جلوگیری از مسدود شدن ستون این مقدار جاذب با ۱۰ میلی‌گرم سیلیکا با مش بین ۵۰ تا ۱۰۰ به‌طور کامل مخلوط شد.

بررسی اثر مزاحمت یون‌ها در اندازه‌گیری یون نقره

در بررسی نمونه‌های حقیقی ممکن است وجود بعضی از یون‌ها است مانع از جذب یون نقره بر فاز جامد شوند و یا مقدار جذب آن‌ها را کاهش دهند. به همین دلیل، محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از یون‌های Hg^{2+} ، Pd^{2+} ، Au^{3+} ، Pb^{2+} ، Cd^{2+} ، Cu^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+} و Zn^{2+} تهیه و اثر هر یک بر درصد بازیافت یون نقره بررسی شد. برای برطرف کردن اثر مزاحمت‌ها در غلظت‌های بالاتر می‌توان از عوامل پوشاننده استفاده کرد. نتایج این بررسی نشان داد عناصر طلا، جیوه، کبالت و پالادیم حتی در مقادیر کم برای نقره مزاحم بشمار می‌روند و بقیه عناصر بررسی‌شده فقط در غلظت‌های بالا برای نقره مزاحمت ایجاد می‌کنند.

بررسی ارقام شایستگی در روش ناپیوسته

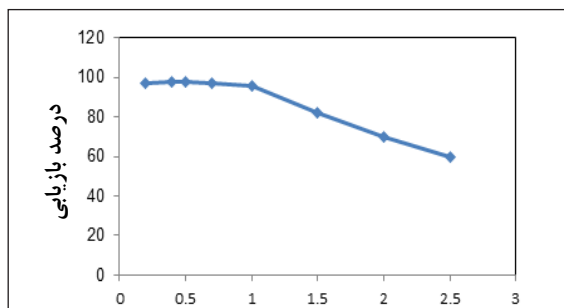
به منظور بررسی تکرارپذیری (دقت) روش، از ۹ نمونه نقره با غلظت‌های یکسان و حجم ۳۰ میلی‌لیتر در pH برابر با ۶ و سایر شرایط بهینه با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای مقدار نقره اندازه‌گیری شد. انحراف استاندارد نسبی ۱٫۵۴٪ به‌دست آمد. همچنین، با به‌کارگیری ۸ نمونه از شاهد، مقدار حد تشخیص ۷٫۷ میکروگرم بر لیتر به‌دست آمد.

بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر در روش ستون

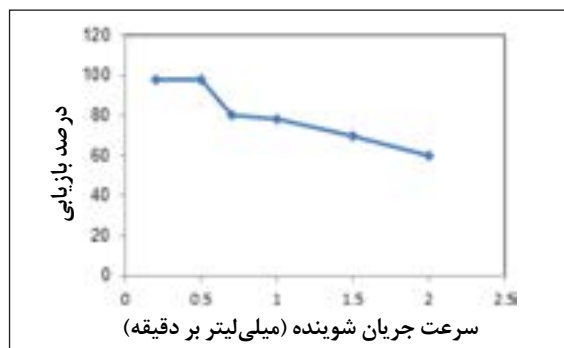
بهینه‌سازی نوع شوینده

در استخراج در فاز جامد، نمونه باید با حداقل حجم حلال شسته

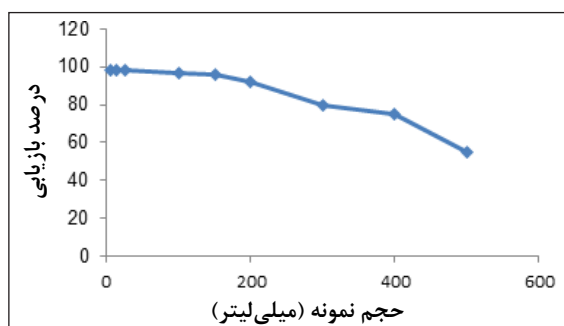
شد. پس از تنظیم pH از ستونی که حاوی 0.1 g از سیلیکا خردشده و 0.05 گرم فاز جامد بود، عبور داده شد. پس از واجذب یون‌ها با تیواوره و HCl 1 مولار، غلظت یون نقره با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در شکل ۱۲ مشخص است، بیش‌ترین حجمی که در آن کمترین غلظت آنالیت با فاز جامد قابل جذب است، حجم 25 ml از نمونه است.



شکل ۹ بررسی مقدار فاز جامد بر استخراج یون نقره در روش ستون ($[Ag^+] = 1 \text{ mg l}^{-1}$ ، مقدار جاذب = 0.05 g، pH=6، حجم نمونه = 10 ml، حجم شوینده = 2 ml)

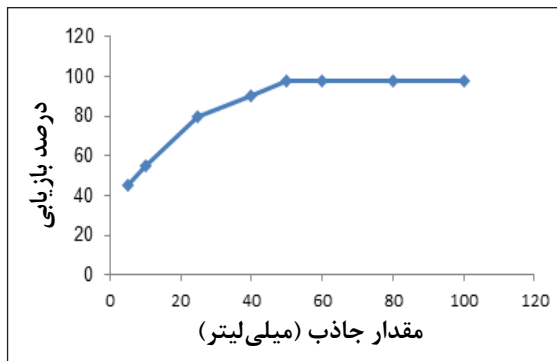


شکل ۱۰ تغییرات سرعت جریان نمونه بر جذب یون نقره (حجم نمونه = 10 ml، حجم شوینده = 2 ml، $[Ag^+] = 0.5 \text{ mg l}^{-1}$ ، مقدار جاذب = 0.05 g، pH=6، حجم نمونه = 10 ml)



شکل ۱۱ تغییرات حجم نمونه بر درصد جذب یون نقره ($[Ag^+] = 1 \text{ mg l}^{-1}$ ، مقدار جاذب = 0.05 g، pH=6، حجم نمونه = 10 ml، حجم شوینده = 2 ml)

$$\frac{1}{2} Z f^{\wedge} \tilde{A} = Z \frac{1}{4} \langle , \circ \tilde{A} \{ , \dot{1} \ddagger \mu Z \ddagger$$



شکل ۱۲ بررسی مقدار فاز جامد بر استخراج یون نقره در روش ستون ($[Ag^+] = 1 \text{ mg l}^{-1}$ ، مقدار جاذب = 0.05 g، pH=6، حجم نمونه = 10 ml، حجم شوینده = 2 ml)

بررسی تغییرات سرعت جریان نمونه و شوینده

از عامل‌های مهم در بهینه‌سازی شرایط ستون، بررسی مقدار سرعت جریان نمونه و شوینده است. جذب یون نقره بر فاز جامد به سرعت جریان عبور آن‌ها از ستون بستگی دارد. بدین منظور، سرعت جریان‌های متفاوت 0.5 تا 2 ml.min⁻¹ مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱۰). در سرعت جریان 1 ml.min⁻¹ بالاترین جذب وجود دارد و پس از آن درصد بازیافت گونه‌های فلزی کاهش می‌یابد. علت کاهش این است که یون‌های فلزی زمان کمتری را برای تماس و در نتیجه جذب شدن بر فاز جامد پیدا می‌کنند و بدون این که جذبی انجام شود، گونه از ستون عبور می‌کند. هرچقدر سرعت جریان افزایش یابد، مقدار جذب کاهش می‌یابد.

سرعت جریان شوینده در گستره 0.25 تا 2.5 ml.min⁻¹ مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱۱). بالاترین جذب در سرعت 0.5 ml.min⁻¹ بود و پس از آن سرعت درصد بازیافت کاهش می‌یافت. بنابراین، سرعت جریان 0.5 ml.min⁻¹ به‌عنوان سرعت جریان بهینه برای شوینده انتخاب شد.

بررسی تغییرات حجم نمونه

برای بررسی نمونه‌های حقیقی، حجم یکی از مهم‌ترین عامل‌ها برای به‌دست آوردن پیش‌تعلیظ بالا است. به عبارتی برای بررسی امکان جذب غلظت‌های کم آنالیت‌ها از مقادیر زیاد نمونه، از این عامل استفاده می‌شود. به منظور بهینه‌سازی این عامل حجم‌های 10 تا 500 میلی‌لیتر از نمونه‌ای که حاوی یون نقره است، تهیه

ظرفیت جذب

برای تعیین ظرفیت جذب، ۱ میلی‌لیتر از محلول نقره ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر برداشته و به حجم ۱۰ میلی‌لیتر رسانده شد و پس از تنظیم pH با سرعت بهینه از ستون عبور داده و با ۱ میلی‌لیتر شوینده و با سرعت بهینه واجذب شد. محلول زیر صافی را تا ۲۵ بار رقیق کرده و جذب آن خوانده شد. غلظت مجهول با توجه به منحنی واسنجی بدون جاذب مشخص شد. ظرفیت جذب 35.975 mg.l^{-1} به‌دست آمد.

بررسی ارقام شایستگی در روش ستون

به منظور بررسی تکرارپذیری (دقت) روش، ۸ نمونه نقره با غلظت ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر و شرایط یکسان و بهینه از ۸ ستون یکسان عبور داده و با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای مقدار نقره اندازه‌گیری شد. انحراف استاندارد نسبی ۲/۳۵٪ و حد تشخیص ۸/۹ میکروگرم بر لیتر به‌دست آمد.

اندازه‌گیری یون نقره در نمونه حقیقی

روش استخراج فاز جامد با لیگاند PDR برای آزمون مقادیر بسیار ناچیز نقره در نمونه حقیقی به‌کار برده شد و صحت و دقت این روش را تأیید کرد. در این بررسی، آب چاه (دانشگاه آزاد اراک)، آب رودخانه (رضوان شهر)، آب دریای خزر، آب آشامیدنی (اراک)، فاضلاب صنعتی مس سرچشمه کرمان و فیلم رادیولوژی مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۲).

در این روش چون سطح ۷- نانوالومینا بار مثبت دارد، توانایی جذب گونه‌های SDS با بار منفی در pH های پایین را نیز دارد. اگر غلظت فعال‌کننده سطحی در محیط، بالای حد بحرانی باشد منجر به تشکیل میسل می‌شود که در هنگام تشکیل، گونه‌های آلی را به دام انداخته و به صورت محلول در می‌آورند. این عمل برای تغلیظ و جداسازی یون‌های زیادی مورد استفاده قرار می‌گیرد (شکل ۱۳).

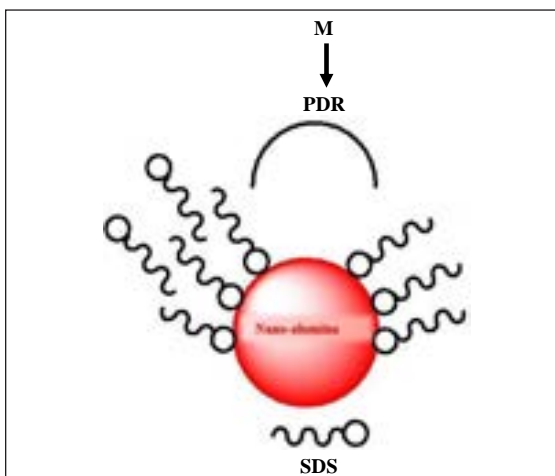
جدول ۲ تجزیه نمونه حقیقی

مقدار افزوده شده ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	مقدار Ag^+ یافت شده ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	نمونه
۰	-	آب چاه دانشگاه آزاد اراک
۵۰	۴۸/۷۰	
۱۰۰	۹۷/۱۱	
۰	-	آب آشامیدنی
۵۰	۴۵/۷۹	
۱۰۰	۹۴/۷۳	
۰	-	آب رودخانه
۵۰	۴۶/۸۹	
۱۰۰	۹۴/۱۱	
۰	-	آب دریای مازندران
۵۰	۴۱/۷۷	
۱۰۰	۹۲/۴۱	
۰	۳۱/۸۵	آب فاضلاب مس سرچشمه کرمان
۵۰	۷۷/۱۴	
۱۰۰	۱۲۱/۱۳	
۰	۴۲/۹۳	فیلم رادیولوژی
۵۰	۷۹/۱۵	
۱۰۰	۸۷/۸۵	

$\text{pH} = 6.005 \text{ g} = [\text{Ag}^+] 1 \text{ mg l}^{-1}$

حجم نمونه = ۱۰ ml، حجم شوینده = ۱ ml

سرعت شوینده = ۰/۳۳ ml/min، سرعت نمونه = ۰/۶۸ ml/min



شکل ۱۳ تجمع عناصر بر سطح نانوالومینا

1. Calibration

$\frac{1}{2} Z f \hat{A} = Z \frac{1}{4} \dots$

یون نقره استفاده و کارایی این روش در تعیین و وجود این فلز در نمونه‌های حقیقی تعیین شد. اصلاح کردن سطح نانوالومینا با لیگاند PDR و SDS سبب می‌شود تا فاز جامد جدیدی به منظور پیش‌تغلیظ، جداسازی و اندازه‌گیری یون نقره به‌وجود آید. این فاز جامد با صحت و دقت بالایی می‌تواند برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز در نمونه حاوی نقره به کار رود. از آنجایی که فاز جامد برای واجذب به مقادیر کمی حلال نیاز دارد، یک روش دوستدار محیط‌زیست به‌شمار می‌رود.

طراحی و توسعه یک روش برای پیش‌تغلیظ، جداسازی و اندازه‌گیری یون نقره با توجه به اهمیت آن در صنایع متفاوت و کم‌بودن غلظت این یون در بیشتر نمونه‌ها یک نیاز اساسی است. بنابراین، هدف این پژوهش، توسعه یک روش مفید، گزینش‌پذیر، ارزان و ساده برای بررسی مقدار نقره در نمونه‌های متفاوت بود. از لیگاند ۴-۵-دی‌متیل‌آمینو بنزیدیلین‌رودانین تثبیت شده بر γ -نانوالومینا و سدیم دودسیل‌سولفات (SDS) برای استخراج

€Yñ

- [1] Christopher, P.; Xin, H.; Linic, S.; Nat. Chem. 3, 467-472, 2011.
- [2] Wu, H.; Kong, D.; Ruan, Z.; Hsu, P.; Wang, S.; Yu, Z.; Carney, T. J.; Hu, L.; Fan, S.; Cui, Y.; Nat.Nanotech. 8, 421-425, 2013.
- [3] Chernousova, S.; Epple, M.; Angew. Chem. Int. Ed. 52, 1636-1653, 2013.
- [4] Celik, Z.; Gulfen, M.; Aydın, A. O.; J. Hazard. Mater. 174, 556-562, 2010.
- [5] Purcell. T. W.; Peters, J. J.; Environ. Toxicol. Chem, 17, 539-546, 1998.
- [6] Meian, E.; "Metals and Their Compounds in the Environment", VCH, New York, 1991.
- [7] Reddi, G.; Rao, C.; Analyst. 124, 1531-1540, 1999.
- [8] Caroli, S.; Forte, G.; Iamiceli, A.; Galoppi, B.; Talanta 50, 327-336, 1999.
- [9] Mcneil, F.E.; O'meara, J.M.; JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 910-921, 1999.
- [10] Mimendia, A.; Legin, A.; Merkoçi, A.; Del Valle, M.; Sensors and Actuators B: Chemical 146, 420-426, 2010.
- [11] Ran, X.; Sun, H.; Pu, F.; Ren, J.; Qu, X.; Chem Commu. 49, 1079-1081, 2013.
- [12] Gao, X.; Lu, Y.; Zhang, R.; He, S.; Ju, J.; Liu, M.; Li, L.; Chen, W.; J. Mater. Chem. C. 3, 2302-2309, 2015.
- [13] Huang, S.; Qiu, H.; Zhu, F.; Lu, S.; Xiao, Q.; Microchimica Acta. 182, 1723-1731, 2015.
- [14] Safavi, A.; Ahmadi, R.; Mohammadpour, Z.; Sensors and Actuators B: Chemical 242, 609-615, 2017.
- [15] Chen, T.; Breuil, G.; Carrier, S.; TAPPI J. 77, 235-240, 1994.
- [16] Barcelo, A.; Hennion, D.; Anal. Chim. Acta. 1, 318-341, 1995.
- [17] Kolpin, D.W.; J. Env, Qual. 26, 1025-103, 1997.
- [18] Pourreza, N.; Rastegarzadeh, S.; Anal. Chim. Acta. 437, 273-280, 2001.
- [19] Arena, M.; Porter, M.; Fritz, J.; Anal. Chim. Acta, 482, 197-207, 2003.
- [20] Pourreza, N.; Rastegarzadeh. Can, S.; J. Anal. Sci. Spect. 49, 314-319, 2004.
- [21] Maa, Y.; Penga, Y.; Zhub, L.; Yin, J.; Hub, Q.; Chenb, J.; J. Chem. Sci. 58, 116-119, 2005.
- [22] Afzali, D.; Mohadesib, A.R.; Bahadori Jahro, B.; Falah. M.; J. Hazard. Mat. 168, 1184-1187, 2009.
- [23] Ding, Q.; Liang, P.; Song, F.; J. Sep. Sci. Technol. 41, 2723-2732, 2006.

- [24] Araujo, S.; Vanessa. T.; Alves, N.; Hélen C. Rezende, Nívia M.M. Coelho., *Microchem. J.* 96, 82-85, 2010.
- [25] Karimi, M.A.; Mohammadi, S.Z.; Mohadesi, A.; Hatefi-Mehrjardi. A.; Mazloum-Ardakani, M.; Sotudehnia Korani, L.; Askarpour Kabir, A.; *Sci. Iran.* 18, 790-796, 2011.
- [26] Ezoddin, M.; Shemirani, F.; Abdi, Kh.; Khosravi Saghezchi, M.; Jamali, M.R.; *J. Hazard. Mater.* 178, 900-905, 2010.
- [27] Hosseini, M.; Karimi, A.; Dastanra, K.; *Turk. J. Chem.* 34, 805 – 814, 2010.
- [28] Dalali, N.; Farhangi, L.; Hosseini, M.; *Indian J. Chem. Technol.* 18, 183-187, 2011.
- [29] Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361-1403, 1918.

Extraction, preconcentration and determination of trace amount of silver by solid phase modified nano-alumina with 4-dimethylaminobenzylidene rhodanine in real samples

N. Dehghan¹, M. Chegeni^{2,*}, M. Hosseini³

1. M.Sc. of Analytical Chemistry, Department of chemistry, Faculty of Science, Islamic Azad University- Arak Branch, Arak, Iran

2.. Assistant Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Ayatollah Borujerdi University, Borujerd, Iran

3. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Ayatollah Borujerdi University, Borujerd, Iran

Recieved: October 2018, Revised: January 2019, Accepted: January 2019

Abstract: The method is based on the adsorption of silver on sodium dodecyl sulfate (SDS)-coated nano-alumina, which is also chelated with 4-dimethylaminobenzylidene rhodanine. The results displayed that adsorbent had the highest adsorption capacity for Ag in ions mixture system. Optimal experimental conditions including pH, adsorbent dosage, and contact time have been established. Langmuir and Freundlich isotherm models were applied to analyze the experimental data. The effect of foreign ions were studied. In batch system relative standard deviation (R.S.D, n=9) under optimum condition was obtained 1.54 % and detection limits $7.7 \mu\text{g.L}^{-1}$ (3Sb/m) were obtained. Different parameters such as, sorbent amount, eluent type, eluent volume, sample flow rate, and sample volume were determined for the preconcentration of metal ions with the sorbent in column system. Relative standard deviation (R.S.D, n=8) under optimum condition is obtained 2.35 % and detection limits $8.9 \mu\text{g.L}^{-1}$ (3Sb/m) are obtained. This method is simple and sensitive for measurements of silver in water, soil, and real samples in batch and column systems.

Keywords: solid phase extraction, silver, modified Nano-alumina, 4-dimethylaminobenzylidene rhodanine