

سنتر و شناسایی جاذب نانومتخلخل جدید CMK-1/SDS-Fe جهت اندازه‌گیری و حذف ترکیبات آلی PANH با تکنیک SPE-UV در صنعت نفت، گاز و پتروشیمی

پژوهش نفت

سال بیست و سوم

شماره ۷۳

صفحه ۹۴-۸۱، ۱۳۹۲

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۶/۱۰

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۴/۲۱

محمدباقر قاسمیان^{۱*}، منصور انبیاء^۱ و شهاب شریعتی^۲

۱- دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی مواد نانوپروس

۲- دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت، دانشکده شیمی

mb.ghasemian@yahoo.com

دسیل سولفات سدیم (SDS) که یک سورفکتانت آنیونی می‌باشد، اصلاح و عامل دار گردید. سپس با استفاده از این جاذب کربنی اصلاح شده (CMK-1/SDS Fe⁺³) و روش استخراج با فاز جامد (SPE)، مواد آلی ارتوفناترولین و ۲- بای پیریدین، مورد جذب و استخراج قرار گرفتند. این جاذب نانو متخلخل جدید در زمان تعادل پایین، قابلیت بسیار بالایی برای جذب ترکیبات سمی ارتوفناترولین و ۲- بای پیریدین از محیط آبی نشان داد. حد تشخیص این روش برای ارتوفناترولین و ۲- بای پیریدین با استفاده از دستگاه UV-Vis ۲۸۰ (bipy) λ_{max} و ۲۶۴ (phen) λ_{max} به ترتیب ۸/۷۵ و ۱۰/۱ ppb تعیین گردید.

واژه‌های کلیدی: ارتوفناترولین و ۲- بای پیریدین، نانوپروس، SPE، CMK-1، PANH

مقدمه

حضور ترکیبات آلی در آب، عامل مهمی در میزان کیفیت آن به شمار می‌رود. آلاینده‌های آلی، شمار زیادی از آلاینده‌های گوناگون را در بر می‌گیرد. گروه‌های اصلی این

چکیده

ترکیبات ارتوفناترولین و ۲- بای پیریدین جزء ترکیبات PANH می‌باشند که به وفور در نفت، صنایع شیمیایی، سموم کشاورزی، رنگ‌ها و آزمایشگاه‌های تحقیقاتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این هتروسیکل‌های سمی پس از ورود به محیط با یون‌های فلزی، کمپلکس‌های بسیار پایدار تولید می‌کنند و باعث ایجاد اثرات زیست محیطی مخرب و سرطان می‌گردند. لذا این مقاله به بررسی روشی کارآمد برای اندازه‌گیری و حذف این آلاینده‌ها از محیط آبی و پساب‌های نفتی و صنعتی توسط یک جاذب نانومتخلخل جدید پرداخته است. برای این منظور، ابتدا ترکیب جاذب و نانومتخلخل MCM-48 تحت شرایط هیدروترمال با استفاده از سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) و ماده معدنی ترائیل اورتو سیلیکات (TEOS) سنتز گردید که سورفکتانت CTAB به عنوان قالب برای جهت‌دهی ماده معدنی TEOS به کار برده می‌شد. سپس این ماده نانوساختار سنتز شده به عنوان قالب برای سنتز ترکیب نانومتخلخل کربنی CMK-1 مورد استفاده قرار گرفت. در آخرین مرحله سنتز، این ترکیب نانومتخلخل تولید شده با یون‌های Fe⁺³ نمک دو

آلاینده‌ها را می‌توان به صورت زیر دسته‌بندی کرد:

- آفت کش‌ها، حشره‌کش‌ها، قارچ کش‌ها، علف کش‌ها و ...
- پساب‌های صنعتی
- پساب‌های شهری (خانگی)
- پساب‌های کشاورزی
- هیدروکربورهای نفتی (به ویژه هیدروکربورهای آروماتیک چند حلقه‌ای)

مواد آلی منابع اکسیژن رودخانه‌ها را مصرف می‌کنند و باعث ایجاد مزه ناخوشایند، بوی نامطبوع و متعفن می‌شوند. ماهی‌ها و اکثر موجودات آبی، به دلیل کمبود اکسیژن از بین می‌روند و میزان اکسیژن به همراه سایر شرایط آب جاری، تعیین کننده زندگی یا مرگ ماهی‌ها می‌باشد. به طور کلی میزان اکسیژن محلول مورد نیاز برای زنده ماندن ماهی‌ها حدود ۳ تا ۴ ppm است. کمبود اکسیژن که به علت حضور مواد آلی به وجود می‌آید، اغلب مهم‌ترین مشکل آب‌های جاری است. مواد شیمیایی آلی معینی نظیر فنول‌ها در مزه آب‌های شرب اثر می‌گذارند. اگر آب رودخانه‌های فنول‌دار به داخل چاه‌ها نفوذ کند، سبب ایجاد مزه‌های دارویی قابل تشخیص می‌شود. همچنین بسیاری از این مواد با نفوذ در بافت‌های موجودات دریایی و نیز گیاهان که منبع غذایی انسان‌ها محسوب می‌شود، اثرات مخربی بر سلامتی انسان‌ها می‌گذارد [۱ و ۲]. ترکیبات چند حلقه‌ای آروماتیک هتروسیکل دسته وسیعی از آلاینده‌های آلی آب می‌باشند که مشکلات جدی برای سلامت بشر ایجاد می‌کنند. بیشتر تحقیقات در مورد هیدروکربن‌های آروماتیک، بر روی ترکیبات هموسیکل متمرکز شده‌اند، در حالی که دو سوم ترکیبات آروماتیک، هتروسیکل‌ها هستند که در حلقه خود دارای استخلاف‌های اکسیژن، گوگرد و یا نیتروژن می‌باشند [۳]. ارتوفنانترولین و ۲،۲-بای پیریدین دو نمونه از هتروسیکل‌های آروماتیک نیتروژن‌دار (PANHs) می‌باشند که موارد مصرف آنها عبارتند از [۴]:

- استفاده در صنایع متالوسن جهت کاربردهای: نور کافت شیمیایی، کاتالیزورهای سنتز اکسایشی، تشخیص و درمان بیماری‌ها و میکروبی‌شناسی
- واکنش‌گر سنتز داروها

- واکنش‌گر سنتز رنگ‌ها
- شناساگر در آزمایشگاه‌های تجزیه‌ای

این مواد از طریق پساب‌های صنایع و آزمایشگاه وارد محیط زیست می‌شوند. ارتوفنانترولین و ۲،۲-بای پیریدین دارای اتم‌های نیتروژن در ساختار خود هستند، که این خاصیت آنها را در آب محلول‌تر از هموسیکل‌های مشابه می‌سازد و باعث می‌شود بیشتر در محیط زیست موجود باشند. این ترکیبات سرطان‌زا بوده و باعث جهش‌های ژنتیکی می‌شوند و برای موجودات زنده آبی بسیار سمی‌اند [۵].

تا کنون روش‌های بسیار زیادی برای حذف ترکیبات آلاینده از آب‌ها پیشنهاد شده و تحقیق در این رابطه همچنان ادامه دارد. در بین روش‌های مذکور، تکنولوژی جذب، توسعه و کاربرد بیشتری یافته است. جاذب‌های بسیار زیادی نیز برای حذف این ترکیبات به کار رفته است. از جمله این جاذب‌ها می‌توان به زئولیت، کربن‌های فعال، خاک رس، رزین‌های تعویض یون، جاذب‌های پلیمری و جاذب‌های زیستی اشاره نمود [۶]. در بین جاذب‌های ذکر شده، ابتدا کربن فعال و زئولیت به علت ظرفیت بالای جذب و در دسترس بودن مورد توجه قرار گرفتند، اما معایب این جاذب‌ها سبب شده که مطالعات روی خانواده دیگری از جاذب‌ها متمرکز شود. در سال‌های اخیر نسل جدیدی از جاذب‌های متخلخل به بازار عرضه شدند که کارایی آنها در زمینه جذب مؤثر و در برخی موارد منحصر به فرد برای گونه‌های مختلف به اثبات رسیده است. این جاذب‌ها که از خانواده جاذب‌های نانو متخلخل هستند، دارای حفراتی در اندازه ۲-۵۰ نانومتر هستند و با نام کلی ترکیبات مزوپروس شناخته شده‌اند [۷].

سنتز و طراحی یک جاذب مناسب که علاوه بر داشتن توانایی جذب ترکیبات مذکور، ظرفیت جذب^۱ بالایی داشته و در محیط نفتی پایداری لازم و کافی نیز داشته باشد، از جمله اهداف مهم صنعت نفت است. امروزه نسل جدید جاذب‌های نانوپروس که دارای خصوصیات منحصر به فردی در زمینه جذب ترکیبات می‌باشند، مورد استفاده محققین قرار گرفته‌اند. از جمله این خواص

1. Adsorption Capacity

گونه در فاز جامد و شستشوی کامل آن با حلال شوینده به منظور خالص سازی و تغلیظ می‌باشد. خالص سازی با جدا کردن گونه مورد نظر از مواد مزاحم و تغلیظ با شستشوی گونه توسط حجم کمی از حلال شوینده حاصل می‌گردد. در این تحقیق، ابتدا جاذب مزوپروس کربنی CMK-1 سنتز شد. سپس به دلیل بالا بردن گزینش پذیری این جاذب برای حذف ترکیبات PANH، اصلاح جاذب با سورفکتانت آنیونی SDS و یون Fe^{+3} مورد بررسی قرار گرفت. برای شناسایی جاذب سنتز شده از روش‌های XRD، BET، FT-IR، و SEM استفاده شد. در مراحل جذب و واجذب، ابتدا محلول‌هایی با غلظت مشخص برای رسم منحنی کالیبراسیون تهیه شد. در ادامه پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب و واجذب از قبیل pH محلول، سرعت عبور نمونه از جاذب، مقدار جاذب، حجم حلال شوینده و سرعت عبور حلال شوینده مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت.

روش کار

ابتدا ترکیب جاذب و نانومتخلخل CMK-48 تحت شرایط هیدروترمال با استفاده از سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) و ماده معدنی تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) سنتز گردید که سورفکتانت CTAB به عنوان قالب برای جهت‌دهی ماده معدنی TEOS به کار برده شد. سپس این ماده نانوساختار سنتز شده به عنوان قالب برای سنتز ترکیب نانومتخلخل کربنی CMK-48 مورد استفاده قرار گرفت. در آخرین مرحله سنتز، این ترکیب نانومتخلخل به دست آمده با نمک دو دسیل سولفات سدیم (SDS) که یک سورفکتانت آنیونی می‌باشد و یون‌های آهن (III) اصلاح و عامل دار می‌شود. سرانجام از این جاذب نانومتخلخل کربنی و اصلاح شده جدید در ستون SPE برای استخراج، اندازه‌گیری و حذف ترکیبات PANH ارتوفنانترولین و ۲ و ۲- بای پیریدین استفاده شد. کلیه مراحل سنتز جاذب جدید CMK-1 / SDS Fe^{+3} ، استخراج ترکیبات PANH و بهینه‌سازی عوامل مؤثر در فرایند استخراج به تفسیر در ادامه آمده است:

می‌توان به جذب گزینشی، ظرفیت جذب بسیار بالا، سطح ویژه^۱ زیاد، پایداری شیمیایی، حرارتی و مکانیکی بالا و توانایی احیای مجدد جاذب و همچنین قابلیت کاربرد در محیط‌های آبی و آلی اشاره نمود. در ادامه تلاش‌های محققین برای سنتز ترکیبات مزوپروس، دسته جدیدی از این ترکیبات از جنس کربن با استفاده از مزوپروس‌های سیلیکاتی با اندازه حفرات در محدوده ۲ تا ۱۰ نانومتر سنتز شدند. این کار برای اولین بار توسط گروه ریو در سال ۱۹۹۹ صورت گرفت. این محققین موفق به سنتز ترکیب CMK-1 با استفاده از جاذب مزوپروس سیلیکاتی CMK-48 به عنوان قالب سخت و بسا به کارگیری روش سنتزی نانوکستینگ شدند [۸-۱۶].

مهم‌ترین روش آماده‌سازی نمونه، فرایند استخراج می‌باشد که به منظور جدا کردن و پیش تغلیظ مقادیر کم گونه از بافت نمونه به کار می‌رود. بعد از جذب گونه‌ها در سطح جاذب، آنها را با یک حلال مناسب می‌شویند، یا از واجذب گرمایی استفاده می‌کنند. به دلیل مکانیسم جذب و واجذب گونه در SPE، این تکنیک شکلی از کروماتوگرافی مایع می‌باشد. استخراج با فاز جامد شامل چهار مرحله است. در ابتدا جاذب فاز جامد آماده‌سازی می‌شود، به این معنی که یک حلال (معمولاً متانول که اغلب با آب یا یک محلول بافر همراه است) به منظور مرطوب کردن مواد پرکننده و حلال پوشی گروه‌های عاملی جاذب از آن عبور داده می‌شود. در مرحله دوم نمونه همراه آنالیت از ستون عبور می‌کند و بسته به نوع نمونه و سیستم توسط یکی از تکنیک‌های عبور نمونه (جاذبه، پمپ کردن و خلأ و یا توسط یک روش اتوماتیک) از روی جاذب عبور داده می‌شود. مرحله سوم شستشوی ستون از گونه مزاحم باقی‌مانده همراه آنالیت است. شستشو، ماتریکس نمونه را از فضای بین ذرات ستون خارج می‌کند. در حالی که آنالیت باقی می‌ماند. مرحله چهارم مرحله شستشو یا واجذب آنالیت از جاذب با یک حلال مناسب است. در این مرحله برهم‌کنش بین جاذب - آنالیت از بین رفته و در نتیجه آنالیت شسته می‌شود. در این روش گونه جذب شده در فاز جامد با معکوس کردن مکانیسم جذبی، رها و با شوینده شسته می‌شود. هدف تکنیک SPE جذب کامل

1. Surface Area

سنتر قالب سیلیکاتی MCM-48

براساس روش شائو [۱۷]، ابتدا ۱۰ cc از تترا اتیل ارتو سیلیکات را با ۵۰ cc آب مقطر دیونیزه شده مخلوط کرده و محلول حاصل را برای مدت زمان یک ساعت در دمای 40°C به شدت (با استفاده از مگنت و همزن مغناطیسی) هم می‌زنیم. سپس ۰/۹ gr سود و ۰/۱۹ gr نمک NaF را به این مخلوط اضافه می‌کنیم. در این مرحله دوباره محلول به مدت یک ساعت هم زده می‌شود. در ادامه سورفاکتانت ستیل تری متیل آمونیوم بر مید را به محلول اضافه نموده و هم زدن با مگنت را برای یک ساعت دیگر ادامه می‌دهیم. نهایتاً مخلوط حاصل را به مدت دو روز در دمای 160°C درون اتوکلاو قرار می‌دهیم. در این مرحله باید دقت شود ظرف نمونه به هیچ وجه تکان داده نشود. محصول نهایی حاصل را ابتدا صاف نموده و با آب مقطر در ۵ نوبت شستشو می‌دهیم و در دمای 100°C آن را خشک می‌کنیم. قابل ذکر است که حذف سورفاکتانت با اعمال دمای 550°C در هوا با شیب $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ برای مدت ۴ ساعت انجام می‌شود [۱۸].

سنتر ترکیب نانوپروس کربنی MCM-48

مزوپروس کربنی با استفاده از مزوپروس سیلیکاتی MCM-48 به عنوان قالب و ساکارز به عنوان منبع کربنی سنتز شد. ۱ gr از مزوپروس سیلیکاتی MCM-48 به محلولی که با استفاده از حل کردن ۱/۲۵ gr از ساکارز و ۰/۱۴ gr از H_2SO_4 در ۵ gr آب به دست آمده بود، اضافه شد. این مخلوط به مدت ۶ ساعت در یک آون با دمای 100°C نگه داشته شد. به دنبال آن دمای آون به 160°C افزایش داده شد و ۶ ساعت دیگر نیز در این دما نگه داشته شد. در زمانی که ماده در آون تحت تأثیر حرارت قرار دارد، رنگ آن به قهوه‌ای تیره و مشکی تبدیل می‌شود. به منظور اینکه دیواره‌های قالب سیلیکاتی به طور کامل به وسیله ذرات پلیمریزه و کربنیزه شده ساکارز پوشیده شود، مرحله قبل مجدداً تکرار می‌گردد. کامپوزیت قالب سیلیکاتی - پلیمر تحت جریان گاز نیتروژن در دمای 790°C پیرولیز می‌شود و ۶ ساعت در این دما نگه داشته می‌شود تا پلیمر کاملاً کربنیزه شود. مزوپروس کربنی با حذف قالب سیلیکاتی با استفاده از دو بار شستشو به وسیله محلول یک مولار

NaOH (۵۰٪ اتانول - ۵۰٪ آب) به دست می‌آید. به منظور حل کردن کامل قالب سیلیکاتی، نمونه را در محلول ۵٪ وزنی هیدروفلوئوریک اسید حل می‌کنیم. سپس آن را صاف کرده و چند بار با استفاده از اتانول شسته و در دمای 120°C به مدت ۴ ساعت خشک می‌کنیم [۱۹].

عامل‌دار کردن ترکیب نانو متخلخل کربنی CMK-1 با نمک دو دسیل سولفات سدیم (SDS)

۳ gr از جاذب نانومتخلخل کربنی CMK-1 با ۵۰ cc آب مخلوط شده و به این محلول آن‌قدر سورفاکتانت دودسیل سولفات سدیم (SDS) اضافه می‌گردد که به غلظت بحرانی سورفاکتانت برسد. سپس محلول برای مدت ۶ ساعت در دمای 80°C هم‌زده می‌شود. سپس جاذب بدون شستشو صاف گردیده و در آون در دمای 110°C خشک می‌شود [۸].

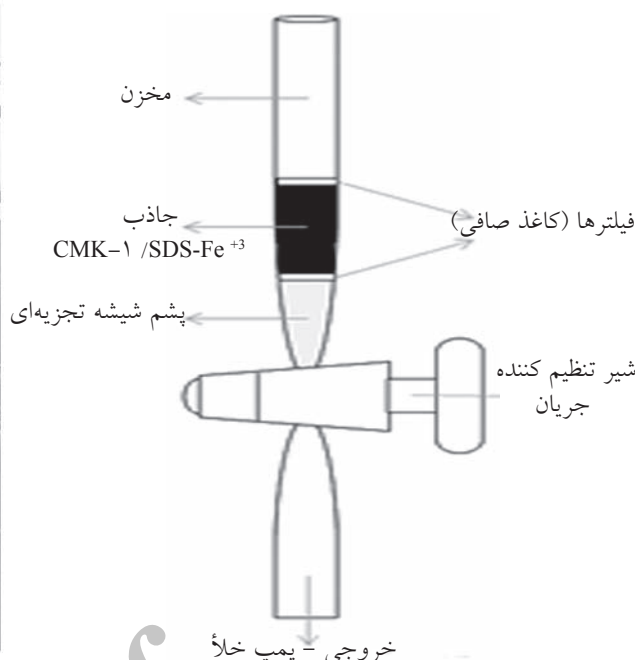
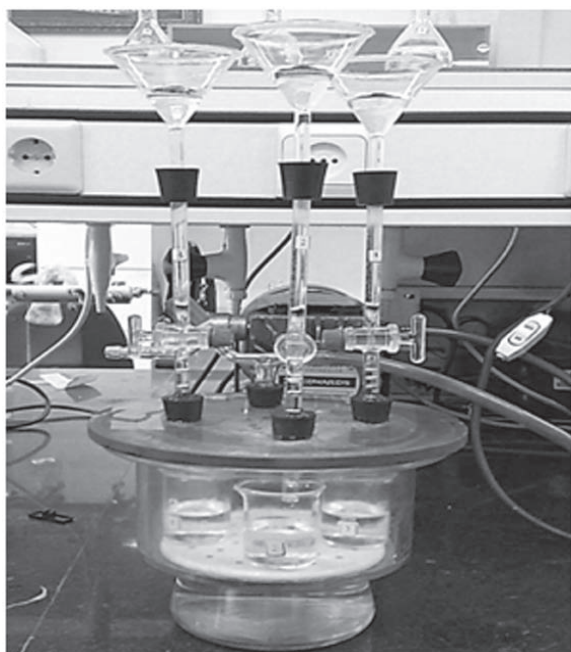
اصلاح مزوپروس کربنی CMK-1/SDS با یون آهن (III)

برای تولید یک مخلوط ۲٪ جرمی، ۴ gr از جاذب CMK-1 عامل‌دار شده با سورفاکتانت SDS به ۲۰۰ cc آب مقطر دیونیزه اضافه شد. سپس محلولی از FeCl_3 در HCl با غلظت ۰/۱ نرمال، به این مخلوط اضافه گردید (به طوری که غلظت نهایی یون آهن در کل محلول ۱۰ مولار شود) و مخلوط حاصل به مدت ۱ ساعت هم زده شد. در انتها جاذب به دست آمده بدون شستشو صاف گردید و در دمای 60°C در آون خشک شد [۲۰].

استخراج ترکیبات PANH از توفنانترولین و ۲ و ۲'-بای پیریدین از محلول آبی با جاذب کربنی CMK-1/SDS Fe^{3+}

برای آماده‌سازی و پر نمودن ستون، ابتدا انتهای ستون با مقدار معینی از پشم شیشه تجزیه‌ای پر می‌شود (شکل ۱). سپس روی آن یک کاغذ صافی که قطر آن کاملاً متناسب با قطر ستون است و جاذب از آن عبور نمی‌کند، قرار داده می‌شود. مقدار مشخصی از جاذب سنتز شده بین این کاغذ صافی و کاغذ صافی دیگری ریخته و پک می‌شود. در انتها و قبل از مرحله جذب، ستون و جاذب با چند میلی لیتر متانول و سپس با آب مقطر شسته می‌شود.

در مرحله جذب، حجم مشخصی از محلول حاوی ترکیبات PANH ذکر شده با غلظت معین به داخل مخزن ستون SPE ریخته می‌شود.



شکل ۱- نمایی از یک ستون SPE (راست) و سیستم SPE استفاده شده در آزمایشگاه (چپ)

شده با استفاده از دستگاه UV-Vis در طول موج‌های مربوطه اندازه‌گیری می‌شود. با مقایسه مقدار آنالیت واجذب شده با مقدار موجود در محلول اولیه، راندمان واجذب و استخراج به دست می‌آید.

نتایج و بحث

نتایج حاصل از شناسایی و تعیین مشخصات جاذب

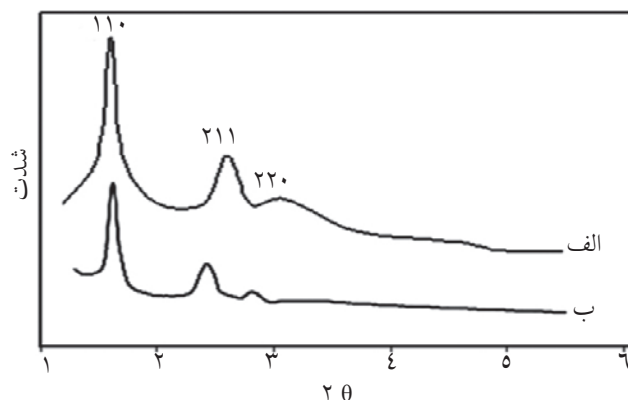
بررسی طیف XRD

به منظور بررسی ساختار حفرات ترکیبات مزوپروس سنتز شده، آنالیز XRD برای نمونه مزوپروس کربنی عامل‌دار نشده (CMK-1) و مزوپروس کربنی عامل‌دار شده (CMK-1 / SDS Fe³⁺) با استفاده از دستگاه دیفراکتومتر مدل Philips ۱۸۳۰ با استفاده از تابش Cu K α انجام شد. مطابق شکل ۲، طیف XRD برای ترکیب مزوپروس کربنی (CMK-1) سه پیک انعکاسی ۱۱۰، ۲۱۰ و ۲۲۰ در ۲ θ در محدوده ۱ تا ۱۰ نشان می‌دهد که نمایان‌گر ساختار منظم مکعبی حفرات برای ترکیب مزوپروس کربنی می‌باشد. تطبیق الگوی XRD موجود در مقالات برای ترکیب CMK-1 صحت سنتز این ترکیب و گونه‌های اصلاح شده را اثبات می‌کند [۲۲-۲۵].

سپس با روشن شدن پمپ خلأ، محلول وارد ستون شده و از جاذب CMK-1 / SDS Fe³⁺ عبور می‌کند. هنگام عبور محلول حاوی ارتوفنانترولین و ۲ و ۲'-بای پیریدین از جاذب CMK-1 / SDS Fe³⁺، این آنالیت‌ها به یون‌های Fe³⁺ روی جاذب متصل شده و به ترتیب کمپلکس‌های [Fe(phen)₃]³⁺ و [Fe(bipy)₃]³⁺ تشکیل می‌شوند بدین ترتیب این ترکیبات مورد جذب و استخراج قرار می‌گیرند. با اندازه‌گیری مقدار ارتوفنانترولین و ۲ و ۲'-بای پیریدین موجود در محلول خارج شده از انتهای ستون توسط دستگاه UV-Vis و مقایسه غلظت آن با غلظت موجود در محلول اولیه، راندمان جذب ارتوفنانترولین و ۲ و ۲'-بای پیریدین توسط جاذب CMK-1 / SDS Fe³⁺ محاسبه می‌شود.

پس از انجام مرحله جذب، ابتدا با مکش هوا از داخل ستون برای چند دقیقه جاذب خشک می‌شود. سپس با استفاده از حلال دی متیل سولفوکسید (DMSO) به عنوان شوینده و مکش و عبور آن از داخل ستون و جاذب حاوی آنالیت (ارتوفنانترولین یا ۲ و ۲'-بای پیریدین)، عمل واجذب (Recovery) آنالیت از روی جاذب انجام می‌گیرد [۲۱].

پس از رقیق کردن محلول‌های واجذب شده حاوی آنالیت با مقدار مناسبی از حلال DMSO، میزان آنالیت واجذب



شکل ۲- الگوی XRD (الف) مزوپروس کربنی CMK-1 و (ب) مزوپروس کربنی اصلاح شده $Fe^{3+}/SDS-CMK-1$

است. ایزوترم نوع I نشان دهنده میکروپروس ها، نوع IV و ۷ مربوط به مزوپروس ها و نوع II و III و VI برای سایر نانوپروس ها می باشد [۲۶]. جذب نیتروژن بر روی نمونه های خالی شده از گاز، در دمای ۷۷ K اندازه گیری شد. از روی داده های به دست آمده نمودارهای ایزوترم جذب - واجذب نانوپروس CMK-1 و نانوپروس عامل دار شده $Fe^{3+}/SDS-CMK-1$ در شکل ۴ رسم شده است.

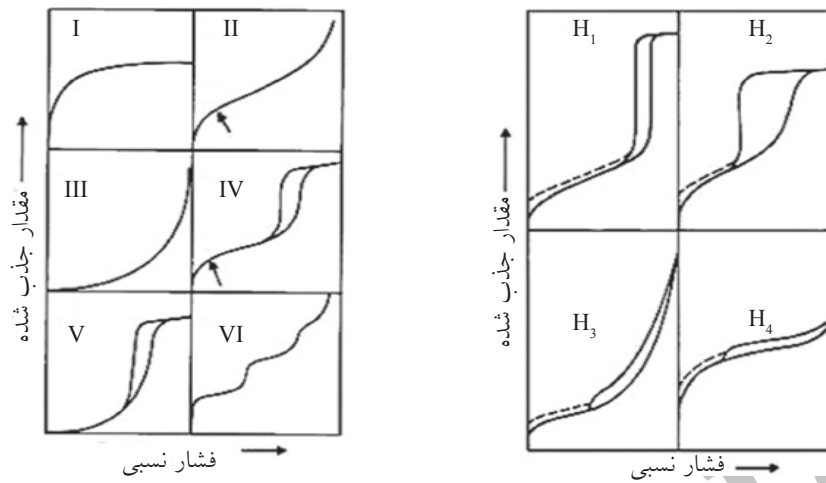
ایزوترم جذب گاز دقیقاً از نوع IV می باشد که با طبقه بندی IUPAC مبنی بر مزوپروس بودن ماده هم خوانی دارد [۹]. همچنین هر ایزوترم، یک حلقه پسماند جدا را نشان می دهد که مشخص می کند جاذب ها از نوع مزوپروس هستند. به روش BET مساحت سطح ویژه و همچنین حجم حفرات اندازه گیری شد. با داشتن مساحت اشغال شده توسط یک مولکول N_2 ، مساحت سطح پوشیده شده محاسبه می شود. جدول ۱ خصوصیات به دست آمده از آزمایشات جذب و واجذب نیتروژن برای مزوپروس کربنی CMK-1 را نشان می دهد.

همان گونه که در جدول ۱ ارائه شده، مساحت سطح ویژه ترکیب و همچنین حجم ویژه حفرات بعد از اصلاح کردن سطح، اندکی کاهش می یابد. در حقیقت اصلاح سطح منجر به کاهش فضای حفره می شود که این امر باعث تغییر در حجم ویژه حفرات و مساحت سطح ویژه حفرات می گردد. با این حال ساختار منظم حفرات در ترکیب مزوپروس اولیه حتی بعد از اصلاح کردن سطح باقی می ماند.

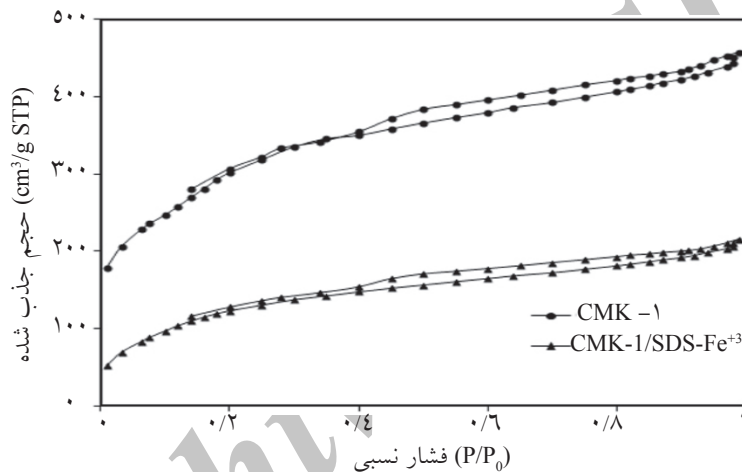
طیف XRD مربوط به ترکیب مزوپروس کربنی اصلاح شده $Fe^{3+}/SDS-CMK-1$ نیز سه پیک انعکاسی ۱۱۰، ۲۱۰ و ۲۲۰ در 2θ در محدوده ۱ تا ۱۰ نشان می دهد، با این تفاوت که شدت پیک ها کاهش یافته است. وجود سه پیک مشخص، نشان دهنده حضور ساختار منظم مکعبی برای این مزوپروس اصلاح شده می باشد بنابراین، بعد از اصلاح نیز ساختار منظم حفرات مکعبی حفظ شده است. با این وجود، همان گونه که مشاهده می شود، شدت پیک ها به خصوص پیک اصلی زاویه انعکاسی ۱۱۰ کاهش می یابد. شاید دلیل این کاهش شدت تخریب جزئی در ساختار هگزاگونالی و یا کاهش کنتراست بین دیواره ها و حفرات به خاطر ورقه ورقه شدن لایه های کربنی از دیواره حفرات باشد [۹]. کاهش شدت پیک این موضوع را اثبات می کند که با اصلاح سطح مزوپروس کربنی، ساختار مزوپروس تنها آسیب جزئی دیده و حضور گروه های آلی در ساختار آن باعث به هم ریختن نظم ساختاری آن نشده است.

آزمایشات جذب- واجذب نیتروژن

روش جذب- واجذب نیتروژن روش بسیار ارزشمندی برای تعیین خواص فیزیکی مولکول های نانوپروس است. این تکنیک به طور وسیعی برای تعیین سطح، حجم و قطر حفره مواد نانوپروس به کار می رود. IUPAC قراردادهایی را برای طبقه بندی اندازه حفرات و ایزوترم های جذب ارائه کرده است. طبقه بندی ایزوترم های جذب توسط IUPAC در شکل ۳ نشان داده شده است. شش نوع ایزوترمی که در شکل ۳ مشاهده می شود نشان دهنده نوع ماده جاذب



شکل ۳- شش نوع ایزوترم جذبی و چهار نوع حلقه پسماند نشان دهنده نوع ماده متخلخل توسط IUPAC



شکل ۴- ایزوترم جذب- و اجذب نیتروژن برای مزوپروس های کربنی CMK-1 و CMK-1 /SDS Fe³⁺

جدول ۱- خصوصیات به دست آمده از آزمایشات جذب و واجذب نیتروژن

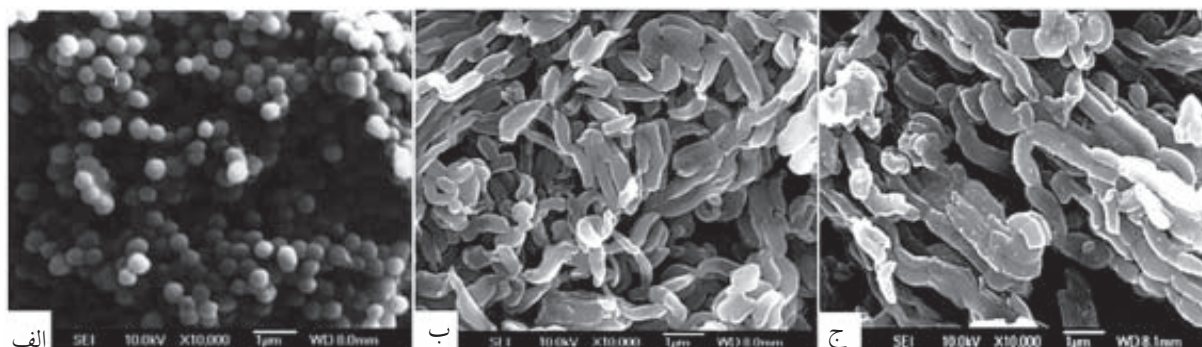
Vp (cm ³ g ⁻¹)	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	d spacing (nm)	جاذب
۱/۳۲	۱۱۷۹/۲	۴/۱	CMK-1
۱/۱۴	۱۰۹۸/۴	۳/۷	CMK-1/SDS-Fe ³⁺

می‌باید و این ساختار میله‌ای شکل پس از اصلاح جاذب نیز حفظ می‌شود. همچنین این تصویر نشان می‌دهد که هر سه ماده مزوپروس دارای ساختار کریستالی بوده و این ساختار کریستالی حتی پس از کربنی شدن و اصلاح جاذب حفظ گردیده است.

بعد از واکنش عامل‌دار کردن مزوپروس کربنی CMK-1، اندازه ذرات جاذب کوچک‌تر می‌شود که این مسأله در مورد عامل‌دار کردن همه ترکیبات دیده می‌شود (شکل ۵، قسمت ج)

تصاویر میکروسکوپ روبش الکترونی (SEM)

تصاویر SEM به منظور نشان دادن ساختار و مورفولوژی ذرات مزوپروس به کار گرفته می‌شود. شکل ۵ تصویر میکروسکوپ روبش الکترونی از ساختار کروی CMK-48 و میله‌ای ترکیب مزوپروس CMK-1 اصلاح نشده و اصلاح شده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در قسمت (الف) دیده می‌شود، مزوپروس سیلیکاتی CMK-48 دارای ساختار کاملاً کروی می‌باشد. اما پس از تبدیل به مزوپروس کربنی ساختار آن از کروی به میله‌ای تغییر



شکل ۵- تصویر SEM از (الف) مزوپروس سیلیکاتی MCM-۴۸، (ب) مزوپروس کربنی CMK-۱ و (ج) مزوپروس اصلاح شده CMK-۱ /SDS-Fe⁺³

بررسی طیف‌های FT-IR

شکل ۶ طیف IR جاذب‌های مزوپروس کربنی اصلاح نشده و اصلاح شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، یک پیک پهن در حوالی 3450 cm^{-1} در تمامی نمونه‌ها مشاهده می‌شود که این پیک را می‌توان به کشش ارتعاشی گروه هیدروکسیل O-H مولکول‌های آب جذب شده درون ساختار مزوپروس مربوط دانست. همچنین یک باند ارتعاش خمشی نیز در عدد موجی 600 cm^{-1} ثبت شده است. پیک مشاهده شده در 1097 cm^{-1} در طیف FT-IR مزوپروس کربنی CMK-1 اصلاح نشده ناشی از ارتعاشات کششی گروه C-O-C می‌باشد.

در طیف (الف) مربوط به مزوپروس اصلاح شده CMK-1 /SDS Fe⁺³، پیک‌های مربوط به گروه‌های S-O-C، S=O و C-O به ترتیب در طول موج‌های 1095 ، 908 و 1215 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. باندهای دیگر در 2920 و 2850 cm^{-1} می‌تواند به گروه‌های CH_2 - و CH_3 - مربوط باشد. وجود این گروه‌های عاملی در طیف FT-IR قسمت (ب) حاکی از اصلاح کامل مزوپروس CMK-1 با سورفکتانت SDS و تولید جاذب عامل دار شده CMK-1 /SDS Fe⁺³ می‌باشد.

مطالعه و بررسی عوامل مهم در فرآیند جذب و واجذب

بررسی اثر سرعت عبور محلول از جاذب

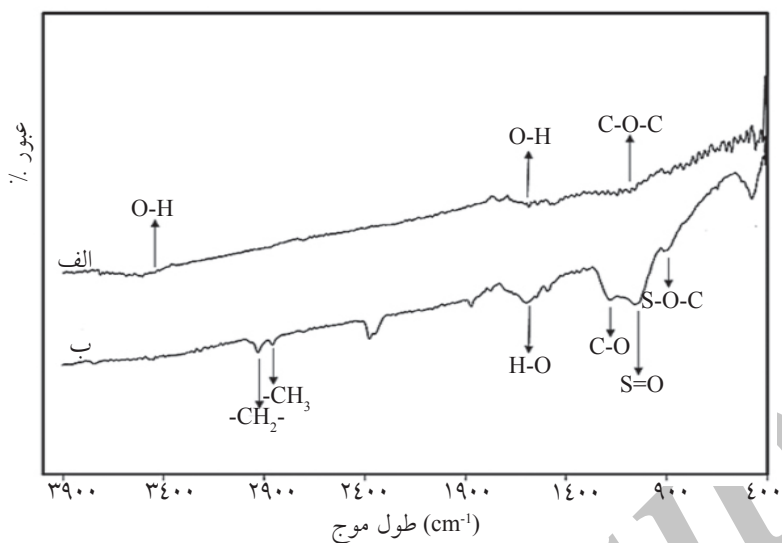
به منظور بررسی اثر سرعت عبور محلول از جاذب سنتز شده، محلول‌هایی حاوی ارتوفنانترولین و بای پیریدین با غلظت مشخص با سرعت‌های متفاوت از ستون SPE حاوی جاذب مورد نظر عبور داده شد. تنظیم سرعت عبور

توسط شیر موجود روی ستون صورت گرفت. نتایج به دست آمده به صورت نمودار در شکل ۷ رسم شده است.

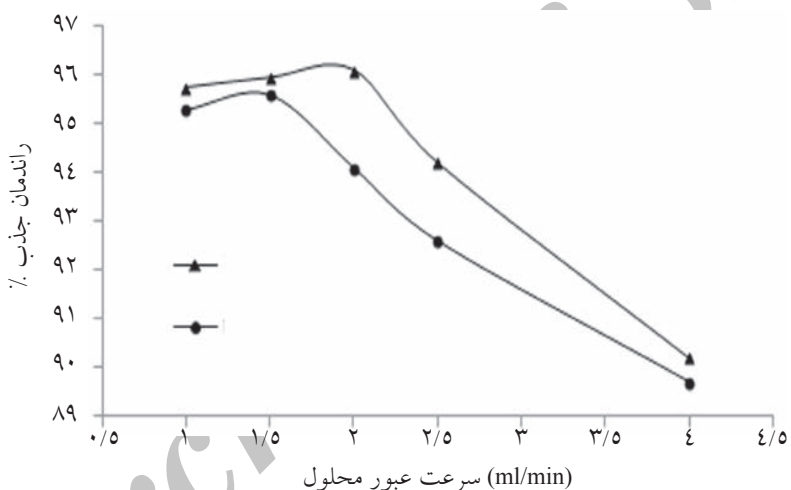
در مورد ترکیب ۲ و ۲- بای پیریدین، بیشترین میزان جذب در سرعت $1/5\text{ cc/min}$ رخ می‌دهد که اندکی کمتر از سرعتی است که ارتوفنانترولین بیشترین میزان جذب را در آن داشت. این کاهش سرعت می‌تواند به زمان بیشتر مورد نیاز برای تشکیل کمپلکس $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{+3}$ بین گروه نیتروژن در ۲ و ۲- بای پیریدین و آهن (III) در جاذب CMK-1/SDS Fe⁺³ مربوط باشد.

بررسی اثر pH

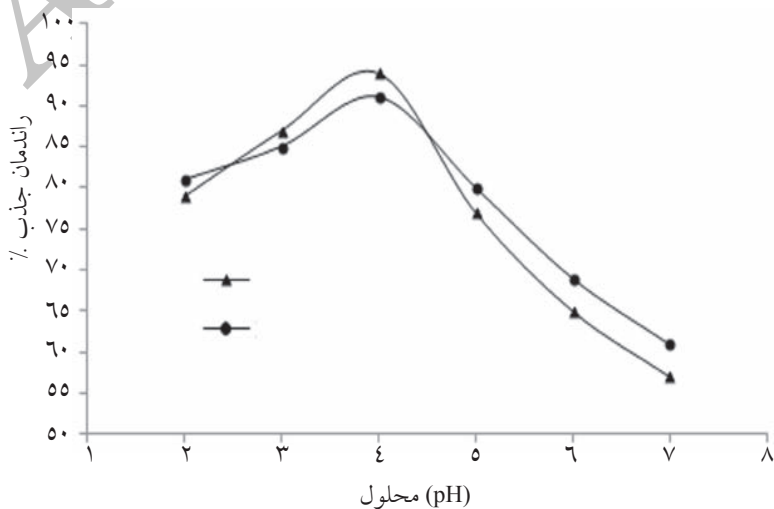
به منظور تعیین اثر pH در میزان جذب ترکیبات ارتوفنانترولین و ۲ و ۲- بای پیریدین بر روی جاذب CMK-1 /SDS Fe⁺³، محلول‌هایی با دامنه pH ۲ تا ۷ تهیه شد [۲۷ و ۲۸]. برای pH در محدوده اسیدی از محلول اسید کلریدریک استفاده شد. مطابق شکل ۸، فرایند جذب شدیداً تحت تاثیر pH بوده و بیشترین مقدار جذب مربوط به $\text{pH} = 4$ می‌باشد. جذب گونه‌ها در pH های پایین‌تر و بالاتر از این محدوده کاهش می‌یابد. در pH خیلی اسیدی، جذب ترکیبات PANH کاهش می‌یابد، زیرا پروتون موجود در سیستم با گروه‌های نیتروژن یا آمین ارتوفنانترولین یا ۲ و ۲- بای پیریدین بر هم کنش می‌کند. در نتیجه سایت‌های فعال آن برای تشکیل کمپلکس با Fe^{+3} روی جاذب غیر فعال شده و جذب شدیداً کاهش می‌یابد. در pH های قلیایی‌تر، Fe^{+3} موجود در محیط به $\text{Fe}(\text{OH})_3$ تبدیل گشته و هیدروکسید می‌شود. بنابراین، تمایل خود را برای تشکیل کمپلکس‌های $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{+3}$ و $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{+3}$ روی جاذب از دست می‌دهد و راندمان جذب کاهش می‌یابد.



شکل ۶- طیف FT-IR مربوط به (الف) CMK-1 و (ب) CMK-1/SDS Fe³⁺



شکل ۷- تأثیر سرعت عبور محلول از جاذب بر راندمان جذب ارتوفنانترولین و ۲' و ۲- بای پیریدین



شکل ۸- تأثیر pH بر میزان جذب (الف) ارتوفنانترولین و (ب) ۲' و ۲- بای پیریدین روی جاذب CMK-1/SDS Fe³⁺

اثر جرم جاذب

یکی از عواملی که در میزان استخراج آنالیت مهم است، میزان جرم جاذب می‌باشد. اگر این میزان از مقدار لازم کمتر باشد، ممکن است مرحله جذب به طور کامل صورت نگیرد و تمامی آنالیت توسط جاذب جذب نگردد. اگر جرم جاذب از میزان بهینه بیشتر باشد، در مرحله واجذب به حجم بیشتری از حلال شوینده برای واجذب کامل نیاز است زیرا ممکن است آنالیت پس از جدا شدن از یک قسمت جاذب در قسمت بعدی دوباره جذب گردد. شکل ۹ میزان بهینه جرم جاذب را برای استخراج تقریباً کامل ترکیبات ارتوفنانترولین و بای پیریدین از محلول آبی نشان می‌دهد.

اثر میزان حجم حلال (شوینده)

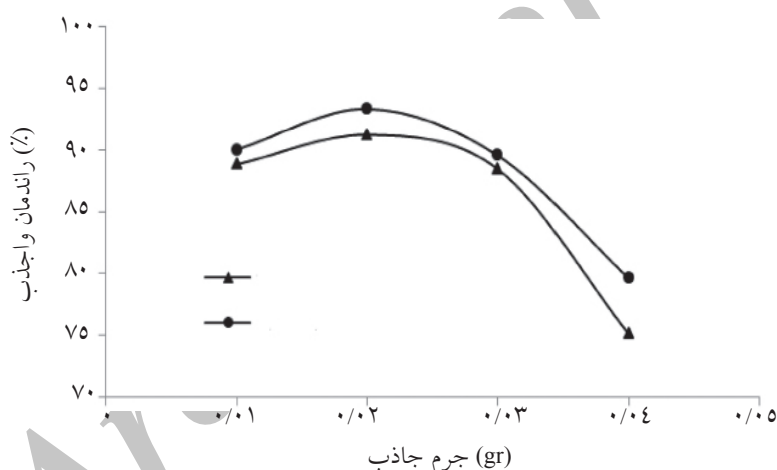
همان‌گونه که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، ۳ cc از حلال

DMSO برای واجذب نسبتاً کامل ارتوفنانترولین و ۲ و ۲- بای پیریدین از جاذب مورد نیاز می‌باشد و افزایش حجم حلال بیش از این مقدار تأثیری بر واجذب بالاتر ندارد.

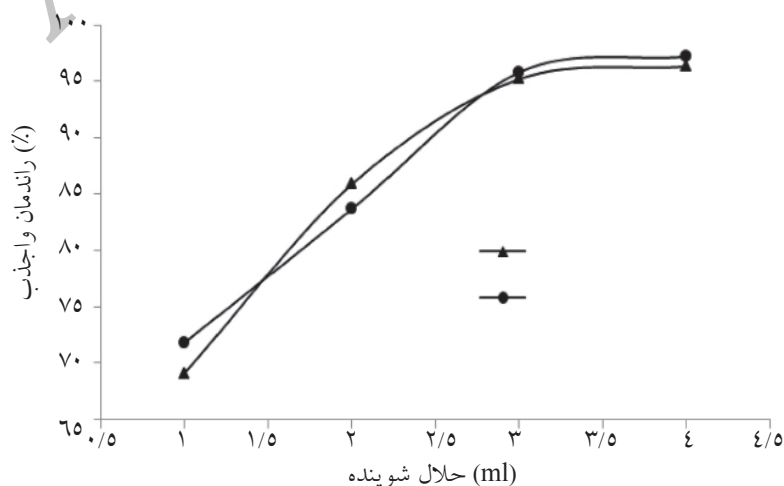
حجم حلال شوینده عامل مهم دیگری در تعیین میزان راندمان واجذب و استخراج می‌باشد. در صورتی که حجم این حلال (شوینده) از مقدار لازم کمتر باشد، واجذب به طور کامل انجام نشده و راندمان استخراج کاهش می‌یابد. از طرف دیگر مصرف بیش از حد حلال، نه تنها تأثیری بر میزان واجذب آنالیت از جاذب ندارد، بلکه باعث کاهش فاکتور پیش تغلیظ نیز می‌شود.

اثر سرعت عبور شوینده

سرعت عبور حلال شوینده از جاذب حاوی آنالیت، عامل مؤثر دیگری بر میزان واجذب گونه جذب شده می‌باشد.



شکل ۹- جرم جاذب بر واجذب ارتوفنانترولین و ۲ و ۲- بای پیریدین (۱۰۰ ml محلول ۱ ppm)



شکل ۱۰- اثر حجم شوینده بر واجذب ارتوفنانترولین و ۲ و ۲- بای پیریدین (۱۰۰ ml محلول ۱ ppm)

می‌یابد. چند روش برای کنترل اندازه حفرات در سنتز مواد مزوپروس وجود دارد. یکی از این روش‌ها تغییر در طول زنجیره سورفکتانت است. بدین ترتیب که با افزایش طول زنجیره سورفکتانت قطر حفره نهایی افزایش می‌یابد. زیرا در فرآیند تشکیل مایسل، کریستال‌های با قطر بیشتری تشکیل می‌شود [۱۹].

تجزیه و تحلیل داده‌های اندازه‌گیری ترکیبات PANH

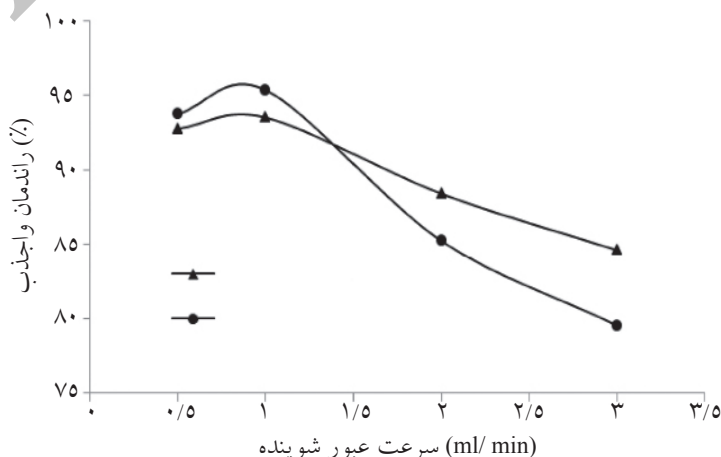
میزان راندمان جذب ترکیبات PANH توسط جاذب مربوطه از طریق مقایسه غلظت آنها در محلول اولیه و محلول عبور کرده از جاذب (محلول زیر ستون) به دست می‌آید. برای این منظور از یک محلول به حجم ۱۰۰ cc و غلظت ۱ mg/lit از آنالیت استفاده گردید. اطلاعات مرتبط به میزان جذب فنانترویلین و ۲'و ۲- بای پیریدین توسط جاذب مورد نظر برای ۶ بار تکرار در جدول ۲ آمده است.

برای تعیین میزان واجذب ترکیبات ارتوفنانترویلین و ۲'و ۲- بای پیریدین، ابتدا جاذب حاوی این آنالیت‌ها با حجم مناسبی از حلال شسته می‌شود. پس از رقیق نمودن حلال حاوی این ترکیبات به میزان لازم، غلظت ارتوفنانترویلین و ۲'و ۲- بای پیریدین توسط دستگاه UV-Vis در طول موج مربوط به آنها اندازه‌گیری می‌شود. با مقایسه مقادیر به دست آمده با مقدار اولیه موجود در محلول آبی، راندمان واجذب و استخراج برای هر کدام از این ترکیبات به دست می‌آید. اطلاعات مربوط به واجذب فنانترویلین و بای پیریدین در جدول ۳ ذکر شده است.

هرگاه حلال با سرعت زیادی از جاذب عبور کند، فرصت کافی برای شکست کامل پیوندها و واجذب کامل آنالیت از جاذب را ندارد. در نتیجه، راندمان واجذب کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، اگر این سرعت از حد معینی (سرعت بهینه عبور حلال شوینده از جاذب) کمتر باشد، ممکن است آنالیت واجذب شده در لایه‌های بعدی جاذب مجدداً جذب شده و یا به طور کامل از ستون خارج نگردد. لذا میزان واجذب و استخراج اندکی کاهش می‌یابد. شکل ۱۱ راندمان واجذب دو ترکیب ارتوفنانترویلین و بای پیریدین از جاذب مربوطه را در سرعت‌های شستشوی متفاوت با حلال DMSO نشان می‌دهد. مطابق این شکل، سرعت بهینه عبور حلال شوینده از جاذب برای ترکیبات ارتوفنانترویلین و ۲'و ۲- بای پیریدین به ترتیب ۲ و ۱/۵ cc/min می‌باشد.

تأثیر شکل جاذب بر راندمان جذب

شکل جاذب و اندازه حفرات جاذب متخلخل تأثیر بسیار زیادی بر راندمان جذب و استخراج ماده مورد نظر دارد. شکل میله‌ای جاذب، باعث افزایش مساحت سطح و تخلخل آن گردیده و راندمان جذب توسط این گونه ترکیبات افزایش قابل توجهی می‌یابد. از سوی دیگر، اندازه حفرات جاذب باید متناسب با ماده مورد جذب و استخراج باشد. در صورتی که اندازه این حفرات کوچکتر باشد، ماده جذب شونده نمی‌تواند به طور کامل به جاذب نفوذ نماید، لذا جذب کاهش می‌یابد. همچنین در مرحله واجذب، ماده جذب شده نمی‌تواند به راحتی از جاذب جدا شود که در هر دو صورت راندمان استخراج کاهش



شکل ۱۱- اثر سرعت شستشو بر واجذب ارتوفنانترویلین و ۲'و ۲- بای پیریدین (۱۰۰ ml محلول ۱ ppm).

جدول ۲- راندمان جذب ارتوفنانترولین و ۲ و ۲'- بای پیریدین در شرایط بهینه استخراج

نام ترکیب	غلظت اولیه در محلول (g/lit)	میانگین راندمان جذب (n = 6)	RSD
ارتوفنانترلین	۱	٪ ۹۵/۹	۱/۵۶
بای پیریدین	۱	٪ ۹۳/۷	۱/۸۹

جدول ۳- راندمان واجذب ارتوفنانترولین و ۲ و ۲'- بای پیریدین در شرایط بهینه استخراج

نام ترکیب	غلظت اولیه در محلول (mg/lit)	میانگین راندمان واجذب (n = 6)	RSD
ارتوفنانترلین	۱	٪ ۹۴/۹	۲/۵۱
۲ و ۲'- بای پیریدین	۱	٪ ۹۴/۳	۱/۶۸

مزوپرس سیلیکاتی MCM-48 سنتز گردید و به عنوان قالب برای سنتز ماده نانوپروس کربنی CMK-1 به کار گرفته شد. در مرحله بعدی سنتز، جاذب SDS-CMK-1/ با یون‌های Fe^{3+} اصلاح سطحی شد و نهایتاً جاذب مزوپروس اصلاح شده و جدید Fe^{3+} /SDS-CMK-1 به دست آمد. سپس از این جاذب جدید برای استخراج و اندازه‌گیری ترکیبات PANH ارتوفنانترولین و ۲ و ۲'- بای پیریدین از محیط آبی با روش SPE استفاده گردید. در تمامی آزمایشات پارامترهای موثر بر فرآیند جذب مانند pH محیط و سرعت عبور محلول از جاذب و پارامترهای موثر بر مرحله واجذب همچون نوع حلال شوینده، جرم جاذب، حجم حلال واجذب کننده و سرعت عبور این حلال از جاذب مورد بررسی قرار گرفت. محدوده خطی برای این فرآیند از $20 \mu g/lit$ تا $600 \mu g/lit$ تعیین گردید. حد تشخیص این روش با استفاده از جاذب سنتز شده برای دو ترکیب ارتوفنانترولین و ۲ و ۲'- بای پیریدین به ترتیب $8/75$ و $10/1$ به دست آمد. میزان RSD/های ارائه شده نشان دهنده تکرارپذیری خوب برای کلیه مراحل جذب و واجذب ارتوفنانترولین و بای پیریدین در شرایط بهینه استخراج می‌باشد. سرانجام این روش با موفقیت برای استخراج، اندازه‌گیری و حذف دو ترکیب PANH ارتوفنانترولین و ۲ و ۲'- بای پیریدین از محیط آبی حقیقی مورد استفاده قرار گرفت.

تشکر و قدردانی

از استاد مشاور ارجمند، بزرگوار و دلسوزم جناب آقای دکتر محمد قربان دکامین که در انجام این پروژه بی‌هیچ چشم‌داشتی مرا صمیمانه یاری نمودند، کمال سپاس و تشکر را دارم.

معادله خط کالیبراسیون (Y: میزان جذب، X: غلظت محلول استاندارد)، مقدار ضریب همبستگی (R^2)، محدوده خطی منحنی کالیبراسیون (LDR) و غلظت حد تشخیص (LOD): حد تشخیص از سه برابر سیگنال به نویز محاسبه شده است) برای ترکیبات PANH ارتوفنانترولین و بای پیریدین در جدول ۴ ارائه شده است.

اندازه‌گیری نمونه حقیقی

برای بررسی کارایی روش، جهت اندازه‌گیری ترکیبات ارتوفنانترولین و بای پیریدین در نمونه واقعی، یک نمونه از آب چاه دانشگاه علم و صنعت ایران مورد آزمایش قرار گرفت. سپس با افزودن محلول‌های استاندارد از این دو ترکیب $25 \mu g/lit$ به نمونه آب، میزان جذب و استخراج مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. نتایج در جدول ۵ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در نمونه آب چاه هیچ یک از ترکیبات ارتوفنانترولین و ۲ و ۲'- بای پیریدین وجود ندارد. ضمناً شش استخراج تکراری از تمام نمونه‌های حقیقی انجام گرفت و انحراف معیار نتایج گزارش گردیده است.

نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر نسل جدیدی از جاذب‌های متخلخل در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی عرضه شده که کارایی آنها در زمینه جذب موثر و منحصر به فرد برای گونه‌های مختلف به اثبات رسیده است. مواد مزوپروس دسته‌ای از مواد نانوپروس هستند که اولین بار توسط محققان شرکت نفتی موبیل تهیه شدند. این مواد مساحت سطح حفرات و حجم ویژه حفرات سایر بالایی دارند. همچنین از حفرات کاملاً یک شکل و منظم تشکیل شده‌اند. در این تحقیق، ابتدا ماده

جدول ۴- معادله خط کالیبراسیون، DLR، LOD و ضریب همبستگی استخراج ترکیبات PANH ارتوفنانترویلین و ۲ و ۲'- بای پیریدین از محلول آبی توسط روش SPE-UV

نام ترکیب	معادله خط کالیبراسیون $Y = bX + a$	محدوده خطی ($\mu\text{g/lit}$)	حد تشخیص ($\mu\text{g/lit}$)	R^2
ارتوفنانترویلین	$Y = 0.0013 X + 0.103$	۲۰ - ۶۰۰	۸/۷۵	۰/۹۹۰۱
۲ و ۲'- بای پیریدین	$Y = 0.0014 X + 0.188$	۲۰ - ۶۰۰	۱۰/۱	۰/۹۹۲۷

جدول ۵- تکرارپذیری و راندمان استخراج ترکیبات ارتوفنانترویلین و ۲ و ۲'- بای پیریدین از محیط آبی حقیقی

نام ترکیب	غلظت در نمونه حقیقی	غلظت اندازه‌گیری شده پس از اضافه کردن استاندارد (ppb)	راندمان استخراج	RSD%
ارتوفنانترویلین	N.D	۲۲/۴	۸۹/۶	۳/۳۱
۲ و ۲'- بای پیریدین	N.D	۲۳/۲	۹۲/۷	۱/۴۱

مراجع

- [1]. Phenol U. S. EPA Reports, *Toxicological Profile for Nitrophenols*, No: 205-88-0608, 2002.
- [2]. Phenol Hazards and Precautions, *Environmental, Health and Safty information for the Berkeley campus*, university of California, 2003.
- [3]. kuhn E. P. and Sufilita J. M., *Microbial degradation of nitrogen, oxygen and sulfur heterocyclic compounds under anaerobic conditions: Studies with aquifer samples*, Environmental Toxicology and Chemistry, 8, 1149, 1989.
- [4]. Ferreiro E. A., de Bussetti S. G., "Adsorption of 1,10-phenanthroline on montmorillonites|poly(vinyl alcohol) complexes as a function of pH", Applied Clay Science 31, pp. 142-153, 2006.
- [5]. pearlman R. S., Yalkowsky S. H. and Banerjee S. J., Journal of Physical and Chemical Reference Data 13 pp. 555-562, 1984.
- [6]. Huang J., Huang K., Liu S., Wang A. and Yan Ch., Adsorption of Rhodamine B and methyl orange on a hyper-crosslinked polymeric adsorbent in aqueous solution, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 330 pp. 55-61, 2008.
- [7]. Anbia M. and Mohammadi N., "A nanoporous adsorbent for removal of furfural from aqueous solutions", Desalination 249, pp. 150-153, 2009.
- [8]. Ryoo R., Joo S. H. and Jun S., "Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation", J. Phys. Chem. B 103, pp. 7743-7746, 1999.
- [9]. Jun S., Joo S. H., Ryoo R., Kruk M., Jaroniec M., Liu Z., Ohsuna T. and Terasaki O., "Synthesis of new nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure", J. Am. Chem. Soc. 122, pp. 10712-10713, 2000.
- [10]. Ho Y. S., "Review of second-order models for adsorption systems", J. Hazard. Mater. 136, pp. 681-689, 2006.
- [11]. Eisert R. and Pawliszyn J., *New Trends in Solid-Phase microextraction*, Critical Reviews in Anal. chem, 27 pp. 103, 1997.

[۱۲] انبیاء م، محمدی ک. و محمدی ن.ع، مواد نانوپروس (سنتز، شناسایی و کاربردها)، انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران سال ۱۳۸۷.

- [13]. Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C. and Beck J. S., "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism", *Nature* 359, pp. 710–712, 1992.
- [14]. Ball P., *Made to measure*, Princeton University Press Princeton NJ, USA, 1997.
- [15]. Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L. and Pierotti R. A., "Reporting physisorption data for gas/solid systems — with special reference to the determination of surface area and porosity", *J. Pure Appl. Chem.* 57, pp. 603–619, 1985.
- [16]. Anbia M. and Lashgari M., "Synthesis of amino-modified ordered mesoporous silica as a new nano sorbent for the removal of chlorophenols from aqueous media", *Chem. Engin. J.* 150 (2-3), pp. 555-560, 2009.
- [17]. Shao Y., Wang L., Zhang J. and Anpo M., "Synthesis of hydrothermally stable and longrange ordered Ce-MCM-48 and Fe-MCM-48 materials", *Micropor. Mesopor. Mater.* 109, pp. 20835–20841, 2005.
- [18]. Anbia M. and Ghaffari A., "Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions using carbon nanoporous adsorbent coated with polymer", *Appl. Surf. Sci.* 255, pp. 9487–9492, 2009.
- [19]. Anbia M. and Moradi S. E., "Removal of naphthalene from petrochemical wastewater streams using carbon nanoporous adsorbent", *Appl. Surf. Sci.* 255, pp. 5041–5047, 2009.
- [20]. Li S-Z and Wu P-X, "Characterization of sodium dodecyl sulfate modified iron pillared montmorillonite and its application for the removal of aqueous Cu(II) and Co(II)", *Journal of Hazardous Materials.* 173, pp. 62-70, 2009.
- [21]. Zygler A., Wasik A. and Namiesnik, "Retention behaviour of some high-intensity sweeteners on different SPE sorbents", *J Talanta.* 82, pp. 1742-1748, 2010.
- [22]. Sakintuna B., Yurum Y., "Templated porous carbons", *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, pp. 2893-2902, 2005.
- [23]. Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T. W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B. and Schlenker J. L. , "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates", *J. Am. Chem. Soc.* 114 (27), pp. 10834–10843, 1992.
- [24]. Macquarrie D. J., "Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterization of aminopropyl-MCM and 2-cyanoethyl-MCM", *Chem. Commun.* 16, pp. 1961–1962, 1996.
- [25]. Colilla M., Balas F., Manzano M. and Vallet-Regi M., "Novel method to synthesize ordered mesoporous silica with high surface areas", *Solid State Sci.* 10, pp. 408-415, 2008.
- [26]. Machin W. D. and B. I., Parsons D. S., "Montgomery Mine Branch Technical Survey", TB 26, pp. 449-455, 1991.
- [27]. Hosseini M. S., Hashemi-Moghaddam H. and Kardan-Moghaddam G., "Separation and Preconcentration of Ag(I) in Aqueous Samples by Flotation as an Ion-Associate Using Iodide and Ferriin Followed the Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Annali di Chimica.* 97, pp. 17-23, 2007.
- [28]. Mutaftchiev K., "Kinetic, spectrophotometric determination of nanogram levels of manganese(II) using catalytic azo dye—potassium periodate—1,10-phenanthroline system", *Chemical Papers.* 60, pp. 279-282, 2006.