

# سنتر و شناسایی نانوکامپوزیت مغناطیسی گرافن L-آرژینین و کاربرد آن در استخراج و پیش تغلیظ کاتیون مس

سلیمان بهار\*<sup>+</sup>، آسیه نوروزی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

**چکیده:** در این پژوهش یک روش جدید استخراج فاز جامد مغناطیسی، با استفاده از نانو کامپوزیت مغناطیسی گرافن عامل دار شده با آمینو اسید L-آرژینین برای استخراج انتخابی یون مس (II) و اندازه گیری با استفاده از روش طیف سنجی جذب اتمی شعله (FAAS) ارایه شد. تأثیر متغیرهای گوناگون بر روی استخراج از جمله pH، مقدار کامپوزیت و زمان سونیکیت مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند. اثر یون‌های مداخله کننده نیز مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌ها نشان داد که بیش تر یون‌ها مزاحمتی برای اندازه گیری کاتیون مس ندارند. در شرایط بهینه با حجم نمونه ۱۰۰ میلی لیتر، فاکتور تقویت برابر با ۳۶/۸ به دست آمد. حد تشخیص به دست آمده برای روش برابر ۱/۹۶ نانوگرم بر میلی لیتر بوده و درصد انحراف استاندارد نسبی برای هشت مرتبه اندازه گیری برابر با ۳/۸۱٪ به دست آمد. این روش به خوبی برای تعیین مس در نمونه‌های حقیقی آب و برنج مورد استفاده قرار گرفت.

**واژه‌های کلیدی** استخراج فاز جامد مغناطیسی؛ گرافن اکسید مغناطیسی L-آرژینین؛ طیف‌سنجی جذب اتمی شعله (FAAS)؛ یون مس (II).

**KEYWORDS:** Magnetic solid phase extraction; GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/L-Arginine; Flame atomic absorption spectrometry (FAAS); Cu(II) ion.

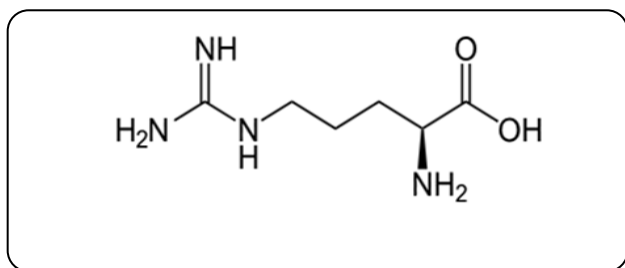
## مقدمه

مس به عنوان یک عنصر مهم به لحاظ اقتصادی، تنها به مقدارهای ناچیزی در پوسته زمین یافت می‌شود. گیاهان و جانوران به فلز مس به عنوان یک ریزمغذی نیاز دارند ولی از سویی مقدار زیاد آن سمی می‌باشد. زیادی مس در بدن انسان ایجاد ناراحتی‌های روده و معده مانند اسهال، استفراغ، حالت تهوع و گرفتگی عضله‌های معده می‌نماید و برای موجودهای دریایی نیز بسیار مضر می‌باشد به همین دلیل ارایه روش‌های حساس و کم هزینه برای اندازه‌گیری آن در نمونه‌های حقیقی ضروری می‌باشد [۱]. تاکنون برای استخراج مس در نمونه‌های طبیعی از روش‌های گوناگونی مانند استخراج جریان پیوسته نقطه ابری [۲]، میکرواستخراج قطره مایع [۱]

و استخراج فاز جامد [۳،۴] استفاده شده است. استخراج فاز جامد یکی از روش‌های رایج در جداسازی می‌باشد که از جاذب‌های استفاده شده در آن می‌توان به اکسیدهای معدنی نظیر سیلیکاژل، آلومینا، دیاتومه‌ها، مواد پلیمری متخلخل، تبادل گرهای یون، مواد با دسترسی محدود<sup>(۱)</sup>، ایمونو جاذب‌ها برای نمونه‌های دارویی، زیستی و غذایی و همچنین پلیمرهای قالب مولکولی<sup>(۲)</sup> به عنوان آنتی بادی‌های پلاستیکی اشاره نمود. نانومواد ذره‌هایی هستند که کوچک‌ترین اندازه را داشته و در مقیاس نانو دارای ویژگی‌های جدید و خاصی می‌باشند. از جمله ویژگی‌های مهم این مواد می‌توان به نسبت سطح به حجم بالا،

\*E-mail: s.bahar@uok.ac.ir ; soleimanbahar.60@gmail.com

\*عهدہ دار مکاتبات



شکل ۱ - ساختار L-آرژینین.

این آمینواسید دارای سه کربن راست زنجیر آلیفاتیک است، که در انتهای آن یک کمپلکس گوانیدینیم قرار دارد. استقرار نیافتن بار مثبت در گروه گوانیدینیم باعث می شود زنجیره جانبی L-آرژینین با  $pK_a=12/5$  داشته باشد. این عدم استقرار بار ویژگی های شیمیایی گوناگونی را به آرژینین می دهد. از ویژگی های دیگر این ترکیب می توان به طبیعی، غیرسمی بودن و همچنین ویژگی زیست تخریب پذیری آن اشاره نمود.

در این مقاله از L-آرژینین برای اصلاح سطح گرافن مغناطیسی استفاده شده و نانوکامپوزیت به دست آمده به عنوان یک جاذب برای استخراج مس استفاده شد. باید اشاره نمود که اصلاح گرافن مغناطیسی توسط عامل L-آرژینین، باعث افزایش سطح جذب و افزایش سایت های جذبی می شود، همچنین این آمینواسید دارای چندین گروه نیتروژن است که با تشکیل کمپلکس با یون های مس می تواند بازده فرایند استخراج را افزایش دهد.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی

کلیه مواد شامل گرافیت،  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{NH}_3$ ، L-آرژینین، معرف های تنظیم pH یعنی هیدروکلریک اسید، هیدروکسید سدیم و غیره از تولیدهای شرکت مرک تهیه شدند.

#### ابزار و دستگاه ها

همه اندازه گیری ها با استفاده از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله مدل AA-670 ساخت شرکت شیمادزو (کیوتو، ژاپن) برای اندازه گیری غلظت مس انجام شد. دستگاه دارای لامپ کاتد توخالی مس با طول موج جذبی  $328/4$  نانومتر، جریان ۳ میلی آمپر، پهنای شکاف خروجی  $0/5$  نانومتر و همچنین شعله استیلن-هوا با شرایط تنظیم شده توسط دستگاه در تمام اندازه گیری ها استفاده شد.

فرایند مشتق سازی آسان و ویژگی های مکانیکی، الکتریکی و گرمایی یگانه اشاره نمود. از زمان کشف نانومواد با پایه ی کربن، جوامع علمی بسیار به آن توجه نموده اند. این مواد و همچنین مشتق های آن ها در سال های اخیر به عنوان جاذب، بسیار مورد استفاده قرار گرفته اند. نانوالماس ها، فلورن ها، کربن لوله ها، گرافن، کربن نانوفیبرها، کربن نانومخروط ها و دیسک ها همگی در دسته ی نانومواد کربنی قرار دارند. ویژگی های ساختاری این مواد به آن ها اجازه ی برهمکنش با مولکول های آلی را می دهد. این برهمکنش ها می تواند از نوع نیروهای غیرکوالانسی مانند پیوند هیدروژنی، برهمکنش  $\pi-\pi$ ، نیروهای الکتروستاتیک، نیروهای واندروالس و برهمکنش های آگریزی باشند. وجود این برهمکنش ها و همچنین حفره ها و لایه های موجود در ساختار آنها باعث شده این دسته از مواد گزینه ای مناسب برای استفاده به عنوان جاذب باشند [۵].

گرافن به عنوان یک دسته جدید از نانو ساختار های کربن دو بعدی با ضخامت تک اتمی، دارای کربن های با هیبریداسیون  $sp^2$  و ساختار شش ضلعی است. به علت ویژگی های یگانه الکتریکی، گرمایی، مکانیکی و نوری، پژوهش های گسترده ای در این زمینه صورت گرفته است. همچنین ویژه گی هایی مانند مساحت سطح بسیار بالا، ساختار غنی از الکترون، سهولت تهیه و عامل دار کردن، ترکیب گرافن را به عنوان یک جاذب خوب و بستری مناسب برای اتصال گروه های عاملی گوناگون معرفی نموده است.

با این حال به دلیل اندازه ذره های بسیار کوچک و قابلیت پخش شدن بالا در محلول های آبی جداسازی گرافن از فاز محلول پس از عمل جذب با استفاده از سانتریفوژ و صاف کردن عمل دشواری بوده و این مسئله کاربرد آن را به عنوان جاذب تا حدودی محدود کرده است. توسعه جاذب های مغناطیسی راهکار مناسبی برای حل این مشکل می باشد زیرا می توان به راحتی با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی عمل جداسازی را انجام داد [۶].

آمینواسید L-آرژینین با نام آیوپاک ۲-(آمینو)-۵-دی آمینومتیلیدین آمینو) پنتانوییک اسید و با ساختار نشان داده شده در شکل ۱ به عنوان یکی از بیست اسید آمینه اصلی موجودهای زنده است. این آمینواسید یک آلفا آمینواسید با فرمول شیمیایی  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$  بوده که در سال ۱۹۸۶ برای اولین بار توسط یک دانشمند سوئیسی از نهال لوپینوس استخراج شد. L-آرژینین شکل طبیعی رایج این آمینواسید می باشد و به عنوان یک آمینواسید نیمه ضروری در بدن پستان داران طبقه بندی شده است. زنجیره جانبی

به جوش می آید و گرافن به صورت دود سیاه رنگ از بین می رود. در ادامه محلول به مدت ۱۵ دقیقه بدون حرکت در حالت سکون گذاشته شد. مجدداً ۷۰۰ میلی لیتر آب یون زدایی شده افزوده شد. تا این مرحله رنگ محلول قهوه‌ای تیره بوده که با افزایش ۵۰ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۷٪ رنگ محلول به نارنجی پرتالی تغییر رنگ خواهد داد. پس از سانتریفوژ کردن و چندین بار شستشو با اسید کلریدریک ۵٪ و آب مقطر، رسوب به دست آمده که همان گرافن اکسیدی است در دمای ۵۰-۴۰ درجه سلسیوس خشک شد [۷].

### سنتز گرافن مغناطیسی

کامپوزیت مغناطیسی  $GO/Fe_3O_4$  مورد استفاده در این کار، با هم‌رسوبی شیمیایی یون های  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  در یک محیط قلیایی در مجاورت گرافن با روش در جا<sup>(۱)</sup> سنتز شد. نسبت مولی یون های  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  در این کامپوزیت ۱:۲ می باشد. نخست ۰/۵ گرم گرافن به ۲۰۰ میلی لیتر محلول آبی که دارای ۱/۷ گرم از نمک  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  و ۲/۵۱ گرم از نمک  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  است، افزوده شد، محلول به مدت ۳۰ دقیقه سونیکیت شده، سپس به مدت ۵ تا ۶ دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن، در دمای ۷۰ درجه سلسیوس هوا زدایی شد. در ادامه ۱۰ میلی لیتر از محلول آمونیاک ۸ مولار قطره قطره به آن افزوده شد تا اکسیدهای آهن رسوب کنند. برای رشد کامل کریستال این نانوذره‌ها، واکنش به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سلسیوس، روی یک هم زن مکانیکی ادامه داده شد. سرانجام رسوب ایجاد شده، به دلیل داشتن خاصیت مغناطیسی توسط یک آهنربا جدا شده و محلول رویی سرریز شد. برای برداشتن ناخالصی‌ها (مانند آمونیاک) از رسوب به دست آمده، رسوب را با آب یون‌زدایی شده شستشو داده و سپس در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد [۸].

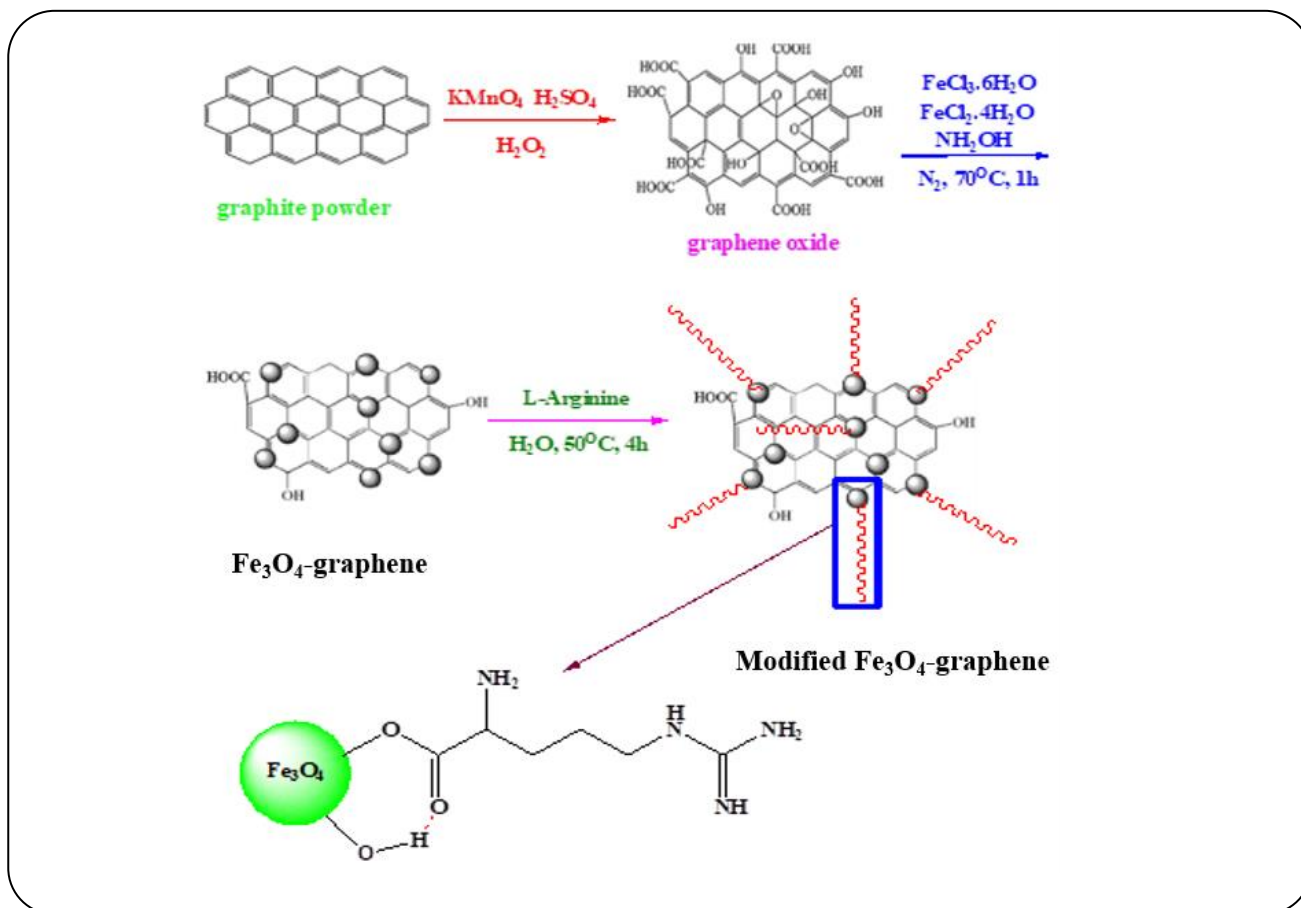
### سنتز گرافن مغناطیسی اصلاح شده با L-آرژینین

در مرحله سوم سنتز جاذب، به منظور اصلاح گرافن مغناطیسی به وسیله آمینواسید L-آرژینین، ۰/۴ گرم از گرافن مغناطیسی به ۵۰ میلی لیتر محلول آبی دارای ۰/۵ گرم آمینو اسید مورنظر اضافه نموده و محلول به دست آمده به مدت ۳۰ دقیقه سونیکیت شد. برای کامل شدن واکنش، محلول به دست آمده را به مدت ۴ ساعت روی همزن مکانیکی در دمای ۵۰ درجه سلسیوس قرار داده، سرانجام رسوب به دست آمده به دلیل داشتن ویژگی مغناطیسی با آهنربا جدا و با آب مقطر شستشو داده شد [۹].

برای مطالعه ساختاری نانوذره‌های سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM با دتکتور EDAX، SE و BS ساخت شرکت TESCAN MIRA3 HV با ولتاژ ۲۰ کیلو ولت (ساخت کشورچک) استفاده شد. طیف های FT-IR نمونه ها بر روی یک طیف سنج Bruker-tensor 27 (ساخت آلمان) ثبت و مورد بررسی قرار گرفت. خاصیت مغناطیسی نانو ذره‌های سنتز شده به کمک دستگاه مغناطیس سنج گرادیان نیروی متناوب<sup>(۱)</sup> ساخت ایران مورد بررسی قرار گرفت. همچنین برای جداسازی فازها از دستگاه سانتریفوژ آلمانی مدل Heraeus, labofuge 400 با قابلیت سانتریفوژ تا ۳۵۰۰ دور در دقیقه برای سنتز گرافن اکسیدی استفاده شد. از pH متر Bante آلمانی مدل ۹۲۲ برای تنظیم میزان pH، از دستگاه Human Ro 180 ساخت کشور کره جنوبی برای تقطیر آب و از ترازوی دیجیتال Sartorius آلمانی با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم نیز برای وزن کردن مقادیر مورد نیاز استفاده شد. پخش محلول‌های آزمایشی توسط دستگاه التراسونیک مدل Parsonics 7500 ساخت ایران صورت گرفت و از یک آهنربای قوی برای جداسازی جاذب مغناطیسی از محلول‌ها استفاده شد.

### سنتز گرافن اکسیدی

گرافن اکسیدی مورد استفاده به وسیله روش هامر اصلاح شده، سنتز شد. در این روش ابتدا گرافیت به گرافیت ورقه ورقه شده تبدیل شد. به این صورت که، ۵ گرم گرافیت به مدت یک شبانه روز در ۱۱۵ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ ۹۸ درصد و ۳۸ میلی اسید نیتریک لیتر ۶۵ درصد خیسانده شد. پس از سانتریفوژ، شستشو با آب مقطر و خشک شدن در مجاورت هوا، به مدت دو دقیقه در کوره ۸۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت تا گرافیت ورقه ورقه شده ایجاد شود. در مرحله بعد، سنتز گرافن اکسیدی آغاز شد. به این صورت که، به ۸۰۰ میلی گرم گرافیت به دست آمده از مرحله پیش، ۳۰-۲۰ میلی لیتر استون برای حذف ناخالصی های احتمالی افزوده و ۳۰ دقیقه در التراسونیک قرار داده شد (در صورت پخش نشدن، می بایست مدت زمان التراسونیک افزایش داده شود). برای تبخیر استون، محلول در مجاورت هوا قرار داده شد و سپس ۷۰۰ میلی گرم از آن، ۱۱۵ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ به آن افزوده شد. ۱۵ گرم پتاسیم پرمنگنات درون حمام یخ در دمای بین ۵-۰ درجه سلسیوس به آرامی و به تدریج افزوده شد تا همه ی ذره‌ها وارد واکنش شوند، زیرا انجام این واکنش در دمای بالا انفجاری است. سپس افزایش ۲۳۰ میلی لیتر آب مقطر باید بسیار آرام انجام داده شود. زیرا محلول



شکل ۲- سنتز نانوکامپوزیت.

شکل ۲ مرحله‌های سنتز نانوکامپوزیت GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/L-Arginine را به صورت شمایی نشان می‌دهد [۱۰].

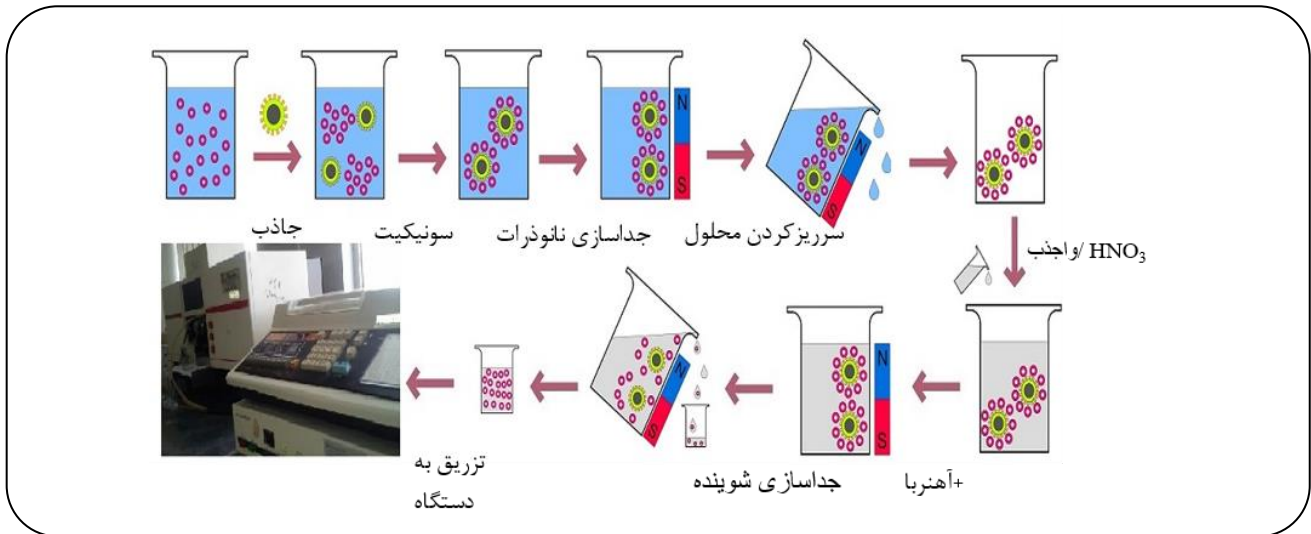
### روش انجام فرایند جداسازی

۱۰۰ میلی لیتر محلول آبی دارای ۲۵ میکروگرم بر لیتر یون  $\text{Cu}^{+2}$  تنظیم شده در pH=۵ با استفاده از هیدروکلریک اسید و سود در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری قرار داده شد. سپس ۹ میلی گرم نانوکامپوزیت، به نمونه اضافه شد. بشر به مدت ۱۴ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده شد، سپس محلول پخش شده به مدت ۱۵ دقیقه تحت میدان مغناطیسی یک آهنربا قرار گرفته تا ذره‌های کامپوزیت جمع آوری و سرانجام محلول رویی سرریز شد. در مرحله بعد با افزودن ۲ میلی لیتر نیتریک اسید ۰/۱ مولار واجذب انجام شده و دوباره جداسازی توسط آهنربا صورت گرفت. در ادامه، محلول به دست آمده برای اندازه گیری به دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله تزریق شد (شکل ۳).

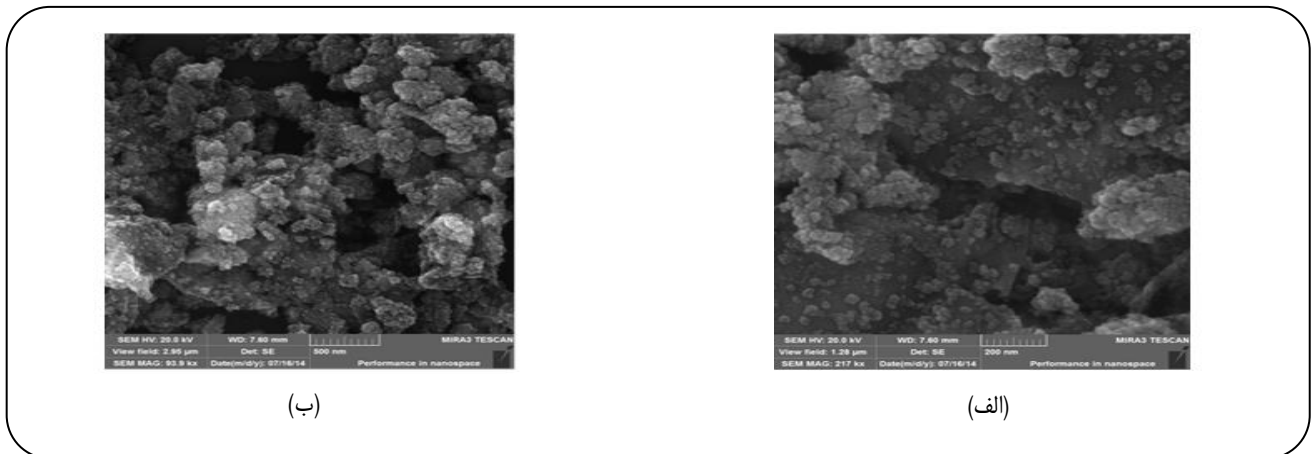
### آماده سازی محلول های استاندارد و نمونه های حقیقی

برای تهیه محلول استاندارد مس (II) با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از حل کردن نمک  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  در آب بی یون استفاده شد. غلظت های مورد نیاز و استاندارد های لازم با رقیق کردن متوالی محلول ها به وسیله آب بی یون و به صورت روزانه تهیه شد. محلول های استاندارد کاتیون های بررسی شده در قسمت مزاحمت ها از حل کردن مقدار مناسب از نمک آن ها (ساخت شرکت مرک) تهیه شد.

برای آماده سازی برنج مقدار ۰/۲ گرم نمونه خشک را در داخل فنجان تفلون قرار داده، ۴ میلی لیتر اسید نیتریک (۱:۱) به آن افزوده و به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس در کوره گرما داده شد. پس از سرد شدن در ظرف را باز و pH را تنظیم کرده و با آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد [۵۵]. نمونه های آب چاه و رودخانه به آماده سازی نیازی نداشتند و فقط در صورت داشتن ذره های معلق درشت با کاغذ صافی، صاف می شدند.



شکل ۳- جداسازی و اندازه‌گیری یون مس در یک نمونه با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی.



شکل ۴- تصویرهای SEM نانوکامپوزیت مغناطیسی عامل‌دار شده (الف) مقیاس ۲۰۰ nm (ب) مقیاس ۵۰۰ nm

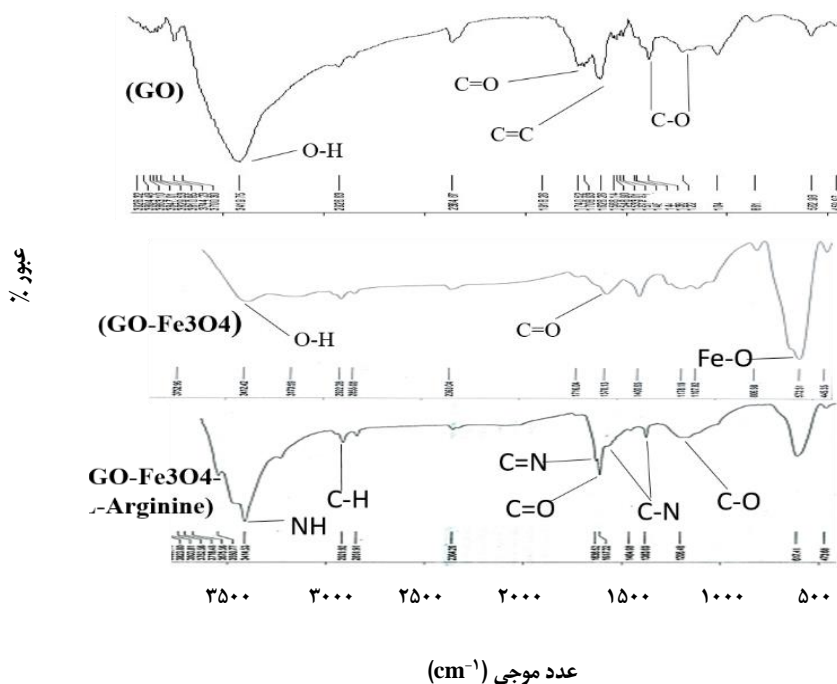
نانوکامپوزیت (GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/L-Arginine) در شکل ۵ آورده شده است. در شکل (۵a) یک ارتعاش کششی مربوط به گروه هیدروکسیل در بالاتر از ناحیه ۳۴۰۰ cm<sup>-1</sup>، پیک ناحیه ۱۶۲۶ cm<sup>-1</sup> مربوط به C=C حلقه‌های آروماتیک، پیک ارتعاش کششی C=O گروه‌های کربونیل در ۱۷۰۸ cm<sup>-1</sup> و پیک ارتعاش کششی مربوط به پیوند C-O گروه کربوکسیلیک اسید در ناحیه ۱۳۸۷-۱۲۲۰ cm<sup>-1</sup> تأیید کننده سنتز گرافن اکسیدی می باشد. طیف FT-IR گرافن مغناطیسی شکل (۵b)، به خوبی قرارگیری نانوذره Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> را بر روی گرافن مغناطیسی تأیید می‌کند. به این صورت که پیک قوی دیده شده در ناحیه ۵۷۳ cm<sup>-1</sup> نشان دهنده پیوند Fe-O می‌باشد. همچنین ضعیف شدن پیک‌های گروه هیدروکسیل در بازه‌ی

## نتیجه‌ها و بحث

### بررسی ویژگی‌های ساختاری نانوکامپوزیت سنتز شده

ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده به وسیله تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۴ تصویرهای SEM نانوکامپوزیت مغناطیسی عامل‌دار شده در دو مقیاس ۲۰۰ و ۵۰۰ نانومتر آورده شده است. تصویرها به خوبی نانو بودن ذره‌های مغناطیسی را نمایش می‌دهد.

طیف سنجی FT-IR روشی مناسب برای تعیین گروه‌های عاملی و پیوند‌های موجود در ساختار نانوکامپوزیت‌ها و ابزاری مفید برای تشخیص اولیه فرایند اصلاح جاذب می باشد. طیف فروسرخ گرافن اکسید (GO)، گرافن اکسید مغناطیسی (GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) و



شکل ۵ - تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (a) گرافن اکسید (GO)، (b) گرافن اکسید مغناطیسی (GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)، (c) نانوکامپوزیت مغناطیسی عامل دار شده (GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/L-Arginine).

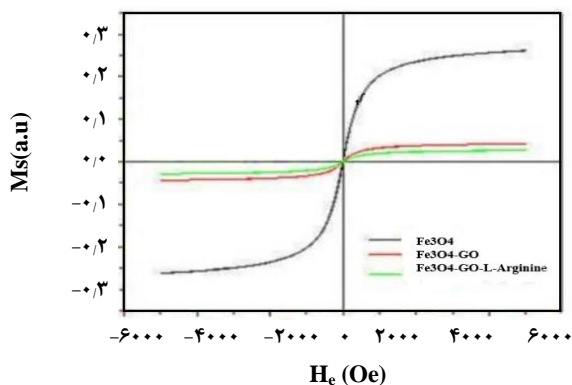
اسید بر سطح گرافن مغناطیسی، این عامل به صورت COO<sup>-</sup> درآمده و پیک ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن آن همراه با جابه‌جایی، در بازه‌ی ۱۶۱۷-۱۴۶۴ cm<sup>-1</sup> دیده می‌شود که همین شاهدها آزاد بودن گروه‌های آمین را بر سطح نانوکامپوزیت تأیید می‌کند [۱۰]. شایان ذکر است که به دلیل آزاد بودن گروه‌های آمین این آمینواسید، کامپوزیت به دست آمده می‌تواند به عنوان یک جاذب گرینش‌پذیر برای جداسازی یون‌های مس استفاده شود.

#### تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA)

منحنی‌های وزن سنجی گرمایی GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و L-Arginine نشان‌دهنده کاهش جرمی مربوط به مواد آلی است زمانی که تجزیه گرمایی اتفاق می‌افتد (شکل ۶). مطابق منحنی‌های ارایه شده دو مرحله کاهش جرمی خواهیم داشت، اولین کاهش در بازه‌ی دمایی ۲۵-۳۰۰ درجه سلسیوس در ارتباط با حذف بخارهای آب یا حلال‌های آلی جذب شده به روش فیزیکی یا شیمیایی است و مرحله دوم کاهش در بازه‌ی دمایی ۳۰۰-۶۰۰ درجه سلسیوس مربوط به تخریب گرمایی بخش آلی نانوکامپوزیت می‌باشد.

۳۴۰۰ cm<sup>-1</sup> و پیک‌های گروه کربونیل در ۱۷۰۸ cm<sup>-1</sup> به دلیل قرارگیری نانوذره مغناطیسی بر سطح گرافن اکسیدی در طیف دیده می‌شود که همه‌ی این شاهدها تأیید کننده تشکیل گرافن مغناطیسی می‌باشند. در طیف FT-IR کامپوزیت (شکل ۵c)، پیک ارتعاش کششی مربوط به گروه‌های آمین NH<sub>2</sub> و NH<sub>3</sub><sup>+</sup> در ناحیه ۳۴۱۴ cm<sup>-1</sup>، پیک ارتعاش کششی مربوط به C-O و C-N به ترتیب در ناحیه ۱۲۰۶ cm<sup>-1</sup> و ۱۴۶۴ cm<sup>-1</sup>، پیک ارتعاش کششی مربوط به C=O و C=N در ناحیه ۱۶۱۷ cm<sup>-1</sup> و ۱۶۳۶ cm<sup>-1</sup> و همچنین پیک ارتعاش کششی گروه‌های C-H در ناحیه ۲۹۲۱ cm<sup>-1</sup> ظاهر شده‌اند که همگی تشکیل کامپوزیت گرافن مغناطیسی عامل دار شده با آمینواسید L-آرژینین را تأیید می‌کنند.

مقایسه طیف‌های GO، GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و نانوکامپوزیت مغناطیسی عامل دار شده با L-آرژینین، نشان می‌دهد که به احتمال زیاد عامل آمینواسید از سمت گروه کربوکسیلیک اسید روی سطح گرافن مغناطیسی متصل شده است، به طوری که در طیف نانوکامپوزیت دیده می‌شود با قرارگیری L-آرژینین بر سطح گرافن مغناطیسی، پیک گروه کربونیل کربوکسیلیک اسید آزاد در ناحیه ۱۷۰۰ cm<sup>-1</sup> مشاهده نمی‌شود که شاید به دلیل وصل شدن کربوکسیلیک



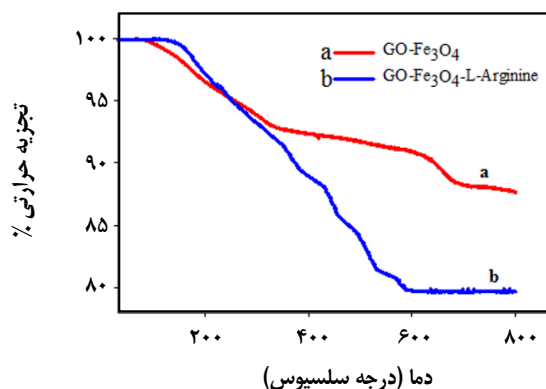
شکل ۷ - بررسی مغناطیس پذیری  $Fe_3O_4$ ،  $GO/Fe_3O_4$  و  $GO/Fe_3O_4/L-Arginine$ .

بار آزمایش برای هر جاذب نشان داده شد زمانی که جاذب به کار برده شده گرافن مغناطیسی اصلاح شده باشد، میزان جذب یون مس از ۰/۱۱ به ۰/۱۹ یعنی حدود دو برابر افزایش خواهد یافت.

#### بهینه سازی شرایط آزمایش

به منظور دستیابی به بهترین درصد استخراج یون مس پارامترهای موثر بر میزان استخراج مورد مطالعه قرار گرفتند. pH محیط یکی از مهم ترین عامل های اثر گذار بر جذب یون های مس در سطح کامپوزیت است. برای بررسی این پارامتر از ۱۰۰ میلی لیتر محلول های با غلظت ۲۵ میکروگرم بر لیتر یون مس دارای ۹ میلی گرم نانوکامپوزیت که در بازه ی pH=۲-۹ با استفاده از هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید تنظیم pH شده بودند استفاده شد. با توجه به نتیجه هایی که در شکل ۸ نشان داده شده است در pH=۵ بهترین شرایط برای جذب یون های مس بر روی کامپوزیت فراهم شد. در pHهای کم تر از ۵، به دلیل رقابت  $Cu^{2+}$  و  $H^+$  برای اتصال به گروه های عاملی نانوکامپوزیت، جذب کاهش می یابد، هم چنین در pHهای بالاتر کاهش در مقدار جذبی  $Cu^{2+}$  وجود دارد، این کاهش شاید به دلیل واکنش یون های هیدروکسید با  $Cu^{2+}$  می باشد و به ترتیب که به سمت pHهای بالاتر می رویم همان گونه که در شکل ۹ مشاهده میشود گونه  $Cu_2(OH)_2^{+2}$  به دست می آید. هم چنین به دلیل این که در pHهای بالاتر از ۹ احتمال تشکیل گونه های گوناگون هیدروکسید مس خیلی بیش تر می شود، در نتیجه از بررسی جذب در این pHها صرف نظر شد [۱۱].

پارامتر بعدی که مورد مطالعه قرار گرفت، مدت زمان فراصوت بود. زمان فراصوت اثر بسیار مهمی در پخش شدن نانوذره های کامپوزیت



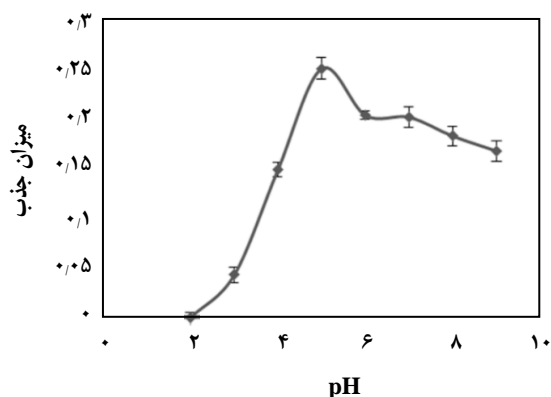
شکل ۶ - منحنی های تجزیه وزن سنجی حرارتی  $GO/Fe_3O_4$  و  $GO/Fe_3O_4/L-Arginine$ .

#### مطالعه خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت سنتز شده

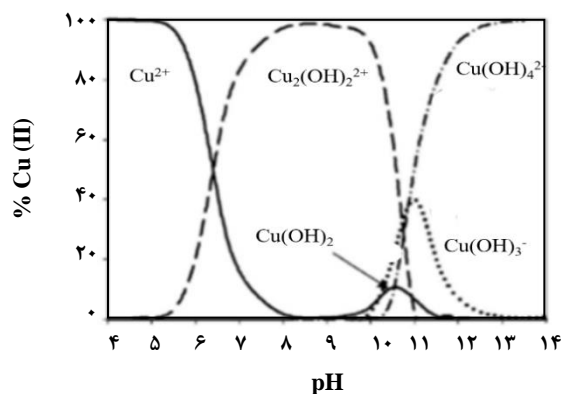
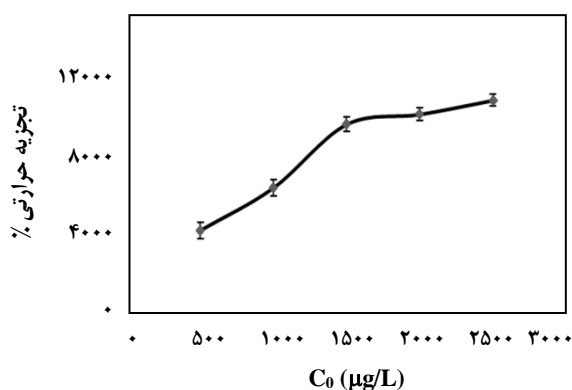
برای بررسی میزان خاصیت مغناطیسی نانوذره های  $Fe_3O_4$ ، نانوکامپوزیت  $GO/Fe_3O_4$  و نانوکامپوزیت جدید  $L-Arginine/GO/Fe_3O_4$  از دستگاه AGFM با اعمال میدان از ۵ kOe تا ۵ kOe در دمای اتاق استفاده شد. نمودارهای شکل ۷ خاصیت پارامغناطیسی نانوذره ها را تایید می کند. در تحلیل نمودارهای به دست آمده باید گفت، پس از قرارگیری نانوذره های آهن بر روی گرافن، به دلیل پخش شدن این نانوذره ها بر روی صفحه های گرافن و کاهش چگالی مغناطیسی آن ها، از خاصیت مغناطیسی نانوذره های آهن کاسته می شود. در ادامه با عامل دار کردن گرافن مغناطیسی به وسیله آمینواسید، شاید این آمینواسید به صورت کلافی اطراف نانوذره را گرفته و خاصیت مغناطیسی را به صورت جزئی کاهش می دهد. با وجود این کاهش چشم گیر در خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت عامل دار شده، این نانوکامپوزیت هنوز در مجاورت یک میدان مغناطیسی خارجی به راحتی از محلول نمونه در بیش ترین مدت زمان ۱۵ دقیقه قابل جداسازی بود.

#### مقایسه $GO/Fe_3O_4/L-Arginine$ و $GO/Fe_3O_4$

برای مقایسه ی میزان جذب یون مس توسط گرافن مغناطیسی و گرافن مغناطیسی اصلاح شده، مطابق روش بیان شده در بخش روش فرایند جداسازی تحت شرایط عملی یکسان به ۱۰۰ میلی لیتر محلول های با غلظت ۲۵ میکروگرم بر لیتر یون مس مقدار ۹ میلی گرم جاذب که یکی گرافن مغناطیسی و دیگری گرافن مغناطیسی اصلاح شده بود، اضافه شد. پس از سونیکیت کردن و جداسازی نانوذره ها و عمل شستشو با استفاده از اسید کلریدریک و تکرار سه



شکل ۸ - بررسی اثر pH بر جذب یون های مس بر روی کامپوزیت.

شکل ۹ - نمودار توزیع فراورده‌های به دست آمده از هیدرولیز  $\text{Cu}^{2+}$  به عنوان تابعی.

شکل ۱۰ - منحنی ظرفیت جذب مس روی نانوکامپوزیت.

در محلول و جذب مس بر سطح آن دارد. برای این منظور ۹ میلی گرم نانو کامپوزیت به ۱۰۰ میلی لیتر محلول مس با شرایط کاری همانند گفته شده در قبل در بازه‌ی زمانی متفاوت ۶-۱۶ دقیقه در دستگاه التراسونیک پخش شد، پس از واجذب کردن با محلول اسید کلریدریک ۰/۱ مولار، مقادیرهای جذب نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان داد تا زمان ۱۴ دقیقه روند افزایشی در جذب یون‌های مس وجود دارد اما در زمان‌های بالاتر مقدار جذب تقریباً ثابت می‌شود، بنابراین برای ادامه کار زمان ۱۴ دقیقه پخش شدن در دستگاه التراسونیک به‌عنوان زمان بهینه انتخاب شد. همچنین مدت زمان واجذبی در بازه‌ی زمانی ۲-۱۶ دقیقه در شرایط همانند مورد بررسی قرار گرفت. در ۱۴ دقیقه بیش‌ترین جذب را خواهیم داشت و پس از آن، مقدار جذب تقریباً ثابت می‌شود، که در اینجا به منظور اطمینان از واجذب شدن کامل یون‌های مس، زمان ۱۶ دقیقه به‌عنوان زمان واجذبی مناسب انتخاب شد.

مقدار کامپوزیت استفاده شده در بازه‌ی ۳-۱۰ میلی گرم با ثابت در نظر گرفتن دیگر شرایط، بهینه‌سازی شد. به منظور صرفه جویی در مصرف مواد از کم‌ترین مقدار کامپوزیت که بیش‌ترین بازافت را به‌دست دهد استفاده شد. مقدار جذب برای ۸ میلی گرم و ۱۰ میلی گرم به تقریب یکسان است که برای اطمینان از کافی بودن جاذب، مقدار میانگین ۹ میلی گرم کامپوزیت به‌عنوان مقدار بهینه برای مرحله‌های بعدی انتخاب شد.

### ظرفیت جذب جاذب

برای تعیین بیشینه ظرفیت جذب، ۱۰۰ میلی لیتر محلول مس با غلظت‌های گوناگون در بازه‌ی غلظتی ۲/۵-۰/۵ میکروگرم در میلی لیتر آماده شد. سپس، با ثابت کردن pH محلول در ۵ و افزودن ۹ میلی گرم جاذب و انجام مرحله جذب در مدت زمان ۱۴ دقیقه در سونیکیت، محلول در مجاورت مگنت، جدا و جذب محلول رویی خوانده شد. سپس به کمک منحنی واسنجی، این جذب‌ها به غلظتی که همان غلظت تعادلی نمونه است، تبدیل شد. مطابق معادله (۱) ظرفیت جذب را به‌دست آورده و نمودار آن، برحسب غلظت اولیه نمونه مطابق شکل ۱۰ رسم شد. طبق نمودار، جایی که منحنی شکست پیدا کرده و شیب آن تقریباً ثابت است، بیش‌ترین مقدار از کاتیون مسی است که جاذب توانایی جذب آن را داشته که به آن ظرفیت جذب جاذب گفته می‌شود. این مقدار برای سامانه موردنظر مطابق نمودار ۱۰/۰۱ میلی گرم بر گرم به‌دست آمد.

$$Q = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$



حد مزاحمت گونه های بررسی شده را نشان می دهد. با توجه به نتیجه های ارایه شده مشاهده می شود که اغلب یون ها برای جذب و واجذب مس مزاحمتی ایجاد نمی کنند. مزاحمت یون  $Ag^+$  در نسبت غلظتی ۵ برابر یون  $Cu^{2+}$  دیده می شود و شاید به این دلیل است که این کاتیون دارای ثابت تشکیل کمپلکس قابل رقابت با یون  $Cu^{2+}$ ، در حضور لیگاند را دارد. برای رفع مزاحمت این کاتیون از آنیون  $S_4O_6^{2-}$  استفاده شد، داده های تجربی نشان داد که می توان از این آنیون برای رفع مزاحمت یون  $Ag^+$  به خوبی استفاده نمود.

### ویژگی های تجزیه ای روش

ویژگی های تجزیه ای روش پیشنهادی مورد بررسی قرار گرفت. معادله معیارگیری  $y = 2/649x + 0/003$  با ضریب همبستگی ۰/۹۹۶ در گستره غلظتی ۲۵۰-۵ میکروگرم بر لیتر به دست آمد که  $y$  مقدار جذب و  $x$  غلظت کاتیون مس در محلول نمونه بر حسب میکروگرم بر لیتر است. ویژگی های تجزیه ای روش شامل حد تشخیص (LOD)، انحراف استاندارد نسبی (RSD) و فاکتور تقویت (EF) به ترتیب ۱/۹۶ نانوگرم بر لیتر، ۳/۸۱٪ و ۳۶/۸ به دست آمد.

مقایسه این روش با برخی از روش های پیش تغلیظ که تاکنون برای اندازه گیری مس گزارش شده، در جدول ۲ آمده است. با توجه به داده های گزارش شده می توان اشاره کرد که این روش از فاکتور تغلیظ و حد تشخیص قابل قبولی برخوردار است. هم چنین ظرفیت جذب در این روش به نسبت عدد بزرگی است.

### اندازه گیری مس در نمونه های حقیقی آب و برنج

به منظور بررسی کارایی روش در آنالیز نمونه های حقیقی، نمونه های آب چاه و آب رودخانه از منطقه سنج و نمونه برنج شمال ایران (برنج هاشمی) در نظر گرفته شد و استخراج و اندازه گیری با روش ارایه شده بر روی آنها صورت گرفت. همچنین صحت روش به منظور بررسی اثر بافت نمونه با اضافه کردن مقدار مشخصی از  $Cu^{2+}$  از محلول استاندارد به هر کدام از نمونه ها و استخراج برای بازیابی آن بررسی شد.

نتیجه های جدول های ۳ و ۴ نشان داد که درصد بازیابی قابل پذیرشی از نمونه های آب چاه و برنج در بازه ۹۹/۱۵-۹۱/۷۰ به دست آمد. بنابراین می توان بیان کرد که بافت نمونه اثری بر درستی روش تجزیه ای این نمونه ها نداشته است. برای نمونه آب رودخانه درصد بازیافت کم به دست آمد و این می تواند ناشی از اثر بافت

جدول ۱- اثر مزاحمت یون های گوناگون بر روی جداسازی یون های مس.

یون	نمک افزوده شده	حد مزاحمت $(C_{ion}/C_{Cu^{2+}})^a$
$Na^+$	$NaNO_3$	۴۰۰۰
$K^+$	$KNO_3$	۲۰۰۰
$Mg^{2+}$	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	۲۰۰۰
$Ca^{2+}$	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	۱۰۰۰
$Ni^{2+}$	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	۵۰
$Fe^{3+}$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	۱۰۰
$Zn^{2+}$	$Zn(NO_3)_2 \cdot H_2O$	۱۰۰
$Co^{2+}$	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	۱۰۰
$Cd^{2+}$	$Cd(NO_3)_2 \cdot H_2O$	۱۰۰۰
$Ag^+$	$AgNO_3$	۵
$F^-$	$NaF$	۱۰۰۰۰
$Cl^-$	$NaCl$	۱۰۰۰
$CO_3^{2-}$	$Na_2CO_3$	۵۰۰
$SO_4^{2-}$	$Na_2SO_4$	۲۵
$S_2O_3^{2-}$	$Na_2S_2O_3$	۵۰۰
$PO_4^{3-}$	$Na_3PO_4$	۱۰۰۰
$NO_3^-$	$NaNO_3$	۱۰۰۰

a) در این نسبت اثر مزاحمت دیده می شود.

در این معادله  $Q$  ظرفیت جذب بر حسب میکروگرم بر گرم، و  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی نمونه بر حسب میکروگرم بر لیتر،  $V$  حجم نمونه و  $m$  جرم جاذب بر حسب گرم می باشد.

### بررسی اثر مزاحمت ها

اثر مزاحمت چندین یون بر روی استخراج یون مس بررسی شد. برای این منظور تعدادی محلول با حجم ۱۰۰ میلی لیتر و با غلظت ۲۵ میکروگرم بر لیتر از یون  $Cu^{2+}$  با  $pH=5$  و مقدار مشخصی از عامل مزاحم تهیه و در شرایط بهینه استخراج شدند. غلظت مس استخراج شده به وسیله طیف سنج جذب اتمی شعله اندازه گیری شد. در این بررسی یون مزاحم به یونی اطلاق می شود که باعث تغییری بیش از  $\pm 5\%$  در جداسازی آنالیت شود. جدول ۱

جدول ۲- مقایسه برخی پارامترهای تجزیه ای با برخی روش های گزارش شده در اندازه گیری مس.

منبع	حد تشخیص (ng/mL)	فاکتور تقویت (EF)	ظرفیت جاذب (mg/g)	جاذب	روش استخراج	روش سنجش
[۱۲]	۱/۱۴	۳۷	۲/۵۵	Dowex optipore V-493 اصلاح شده	استخراج فاز جامد	جذب اتمی شعله
[۱۳]	۰/۲۳	۹۵/۷	۱۴/۷	چند لایه پلی الکترولیت بروی سیلیکای مغناطیسی	استخراج فاز جامد مغناطیسی	جذب اتمی شعله
[۱۴]	۰/۸	۱۸	۱۸	پوسته اصلاح شده سویا	استخراج فاز جامد	جذب اتمی شعله
[۱۵]	۵/۲	-	۱۳	پلی اتیل ایمین	رسوب گیری	جذب اتمی شعله
[۶]	۰/۹	۹۵/۰۸	۰/۹۳۳	گرافن مغناطیسی عامل دار شده با آمین	استخراج فاز جامد مغناطیسی	جذب اتمی شعله
این کار	۱/۹۶	۳۶/۸	۱۰/۰۱	گرافن اکسید مغناطیسی عامل دار شده با $-I$ آرژنین	استخراج فاز جامد مغناطیسی	جذب اتمی شعله

جدول ۳- اندازه گیری مقدار مس در نمونه های آب.

نمونه	مقدار اضافه شده مس (ng/mL)	مقدار مس بدست آمده (ng mL <sup>-1</sup> ) ± RSD (%) (n=3)	درصد بازده
آب شیر	۰ ۱۰۰	غیر قابل آشکارسازی ۹۹/۱۵ ± ۴/۰۷	- ۹۹/۱۵
آب چاه	۰ ۱۰۰	غیر قابل آشکارسازی ۹۱/۷۰ ± ۶/۴۰	- ۹۱/۷
آب رودخانه	۰ ۱۰۰	غیر قابل آشکارسازی ۸۱/۷۲ ± ۴/۳۳	- ۸۱/۷۲

جدول ۴- اندازه گیری مقدار مس در نمونه حقیقی جامد

نمونه	مقدار اضافه شده مس (ng/mL)	مقدار مس بدست آمده (ng/mL) ± RSD (%) (n=2)	درصد بازده
برنج	۰ ۱۰۰ ۲۰۰	غیر قابل آشکارسازی ۹۷/۹ ± ۱/۷ ۲۰۱/۰ ± ۵/۹	- ۹۷/۹ ۱۰۰/۵

طبق روش، استخراج یون های مس با استفاده از جاذب انجام شد. از رسم نمودار معیارگیری نسبت عرض از مبدا به شیب منحنی معیارگیری محاسبه شد، این بار مقدار عددی ۱۱۰ نانوگرم بر میلی لیتر به دست آمد که به مقدار اضافه شده نزدیک تر بوده و بیانگر حذف اثر بافت نمونه به کمک روش افزایش استاندارد می باشد.

نمونه بر میزان اندازه گیری باشد در نتیجه در ادامه از روش افزایش استاندارد برای حذف اثر بافت نمونه استفاده شد. برای این منظور به شش نمونه از نمونه های ۱۰۰ میلی لیتری از آب رودخانه دارای ۱۰۰ نانوگرم برمیلی لیتر از  $Cu^{2+}$ ، غلظت های گوناگونی از یون مس در بازه ی ۱۲۵-۲۵ نانوگرم بر میلی لیتر افزوده شد و

## نتیجه گیری

جاذب نیست. همچنین از هیچ گونه حلال آلی در این روش استفاده نمی شود. جاذب مورد استفاده ظرفیت جذب بالایی برای یون مس داشته و روش حدتشخیص و فاکتور تقویت قابل پذیرشی در اندازه گیری یون مس دارد، همچنین نتیجه های بررسی درستی روش بر روی نمونه های حقیقی مایع و جامد نشان داد که روش از صحت اندازه گیری خوبی برخوردار می باشد.

در این کار پژوهشی، از خاصیت جذبی و مغناطیسی نانو کامپوزیت مغناطیسی گرافن عامل دار شده با آمینواسید L-آرژینین در استخراج فاز جامد استفاده شد. این لیگاند یک عامل طبیعی، غیرسمی و زیست تخریب پذیر بوده در نتیجه از نظر نبود آلودگی محیط زیست با ارزش می باشد. در این روش با استفاده از مقدارهای نانوکامپوزیت می توان یون های مس را با درصد بازیافت بالا از نمونه های آبی استخراج نمود. به دلیل ویژگی مغناطیسی نانوکامپوزیت نیازی به استفاده از دستگاه سانتریفوژ برای جدا نمودن

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۶/۲۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۷

## مراجع

- [1] Durukan I., Sahin C. A., Bektas S., [Determination of Copper Traces in Water Samples by Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry Using a Novel Solidified Floating Organic Drop Microextraction Method](#), *Microchem. J.* **98**: 215-219 (2011).
- [2] Sahin C. A., Tokgoz I., Bektas S., [Preconcentration and Determination of Iron and Copper in Spice Samples by Cloud Point Extraction and Flow Injection Flame Atomic Absorption Spectrometry](#), *J. Hazard. Mater.*, **181**: 359-365 (2010).
- [3] Ferrah N., Abderrahim O., Didi M. A., Villemin D., [Removal of Copper Ions from Aqueous Solutions by a New Sorbent: Polyethyleneiminemethylene Phosphonic Acid](#), *Desalination*, **269**: 17-24 (2011).
- [4] Do Carmo S. N., Damasio F. Q., Alves V. N., [Direct Determination of Copper in Gasoline by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Sorption and Preconcentration on Moringa Oleifera Husks](#), *Microchem. J.*, **110**: 320-325 (2013).
- [5] Scida K., Stege P.W., Haby G., Messina G. A., Garcia C.D., [Recent Applications of Carbon-Based Nanomaterials in Analytical Chemistry: Critical Review](#), *Anal. Chim. Acta.*, **691**: 6-17 (2011).
- [6] Bahar S., Karami F., [Amino- Functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Graphene Oxide Nanocomposite as Magnetic Solid-Phase Extraction Adsorbent Combined with Flame Atomic Absorption Spectrometry for Copper Analysis in Food Samples](#), *J. Iran. Chem. Soc.*, **12**: 2213-2220 (2015).
- [7] Ban F.Y., Majid S. R., Huang N. M., Lim H. N., [Graphene Oxide and Its Electrochemical Performance](#), *Int. J. Electrochem. Sci.* **7**: 4345-4351 (2012).
- [8] Wu Q., Zhao G., Feng C., Wang, C., [Preparation of a Graphene-Based Magnetic Nanocomposite for the Extraction of Carbamate Pesticides from Environmental Water Samples](#), *J. Chromatogr. A.*, **1218**: 7936-7942 (2011).

- [9] Liang Ru-P., Liu C. M., Meng X-Y., Wang J-W., Qiu J.D., A Novel Open-Tubular Capillary Electrochromatography Using B-Cyclodextrin Functionalized Graphene Oxide-Magnetic Nanocomposites as Tunable Stationary Phase, *J. Chromatogr. A.*, **1266**: 95-102 (2012).
- [10] Zamani F., Kianpour S., Fast and Efficient Reduction of Nitro Aromatic Compounds over Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/B-Alanine-Acrylamide-Ni Nanocomposite as a New Magnetic Catalyst, *Catalysis Communications*. **45**: 1-6 (2014).
- [11] Nosrati A., Addai-Mensah J., Skinner W., Rheological Behavior of Muscovite Clay Slurries: Effect of Water Quality And Solution Speciation, *Int. J. Miner. Process.* **102**: 89-98 (2012).
- [12] Tuzen M., Melek E., Soylak M. Solid-Phase Extraction of Copper, Iron and Zinc Ions on *Bacillus Thuringiensis Israelensis* Loaded on Dowex Optipore V-493, *J. Hazard. Mater.* **159**: 335-341 (2008).
- [13] Xiang G., Ma Y., Jiang X., Mao P. Polyelectrolyte Multilayers on Magnetic Silica as a New Sorbent for the Separation of Trace Copper in Food Samples and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*. **130**: 192-197 (2014).
- [14] Xiang G.Q., Zhang Y.M., Jiang X. M., He L.J., Fan L., Zhao W. J., Determination of Trace Copper in Food Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Solid Phase Extraction on Modified Soybean Hull, *J. Hazard. Mater.* **179**: 521 (2010).
- [15] Sabermahani, F., Taher., M. A. Application of A New Water-Soluble Polyethylenimine Polymer Sorbent for Simultaneous Separation and Preconcentration of Trace Amounts of Copper and Manganese and Their Determination by Atomic Absorption Spectrophotometry, *Anal. Chim. Acta.* **565**: 152 (2006).