



دانشگاه سمنان
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی
پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی

موضوع:

جداسازی و پیش تغلیظ فلزات سنگین از محلول‌های آبی توسط روش
استخراج فاز جامد با استفاده از جاذب کربن فعال اصلاح شده

توسط:

هاجر فرضی نیا

استاد راهنما:

دکتر علیرضا اصغری

استاد مشاور:

دکتر سید حسن زوار موسوی



دانشگاه سمنان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

تحت عنوان

جداسازی و پیش تغلیظ فلزات سنگین از محلول‌های آبی توسط روش استخراج
فاز جامد با استفاده از جاذب کربن فعال اصلاح شده

ارائه شده توسط:

هاجر فرضی نیا

در تاریخ ۲۳ بهمن ماه ۱۳۸۹ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

دکتر علیرضا اصغری

استاد راهنما

دکتر سید حسن زوار موسوی

استاد مشاور

دکتر مریم رجیبی

استاد داور داخلی

دکتر مهر اورنگ قائدی

استاد مدعو

تقدیم به پیشگاه حق و محضر مبارک ائمه معصومین

بویژه مغز متفکر جهان اسلام، صادق آل محمد امام جعفر صادق (ع)،

که جابر بن حیان، پدر علم شیمی در محضر علم و ادبش شاگردی بیش

نبود.

تقدیر و تشکر

سپاس مر خدای را سزد که ذات ذوالجلالش ابدیست و ازلی. و هم اوست که انسان را مختار آفرید تا خود، راه را برگزیند؛ و اوست که می‌فرماید: لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق. و چه نیک می‌فرماید که حق پدر و مادر اولی است بر همه چیز. و مولا علی (ع) چه زیبا می‌فرماید که هر کس حرفی به من بیاموزد مرا تا ابد بنده خویش نموده است.

سپاسگزارم از اولین معلم زندگی‌ام؛ پدر خوبم که قبل از هرچیز قلم بدست گرفتن و راستی را به من آموخت. همچنین سپاسگزارم از مادر عزیزم که درست زندگی کردن، صبر و استقامت را به من آموختند. سپاسگزارم از استاد راهنمای خوبم جناب آقای دکتر علیرضا اصغری که با حوصله تمام مرا پذیرفتند و در این مدت از راهنمایی‌های ایشان نهایت بهره را بردم. همچنین استاد عزیزم سرکار خانم دکتر مریم رجبی که در طول مدت آشنائی‌ام با ایشان همواره برای من مثل خواهر بزرگتر بودند. تشکر می‌کنم از استاد مشاور گرامی جناب آقای دکترسید حسن زوار موسوی نیای که همواره با سخنان امید بخش خود راهنمائیم کردند.

تشکر می‌کنم از استاد ارجمند جناب آقای دکتر قائدی که زحمت داوری پایان نامه را بر عهده گرفتند. تشکر ویژه دارم از استاد خوبم جناب آقای دکتر ستار ارشدی که همواره با راهنمایی‌های درست خود، راه را به من نشان دادند.

تشکر می‌کنم از استاد ارجمند جناب آقای دکتر مهدی بهزاد که زحمت سنتز لیگاندها با ایشان بود. تشکر می‌کنم از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر محمدرضا جمالی، جناب آقای دکتر علیرضا شاکری و جناب آقای دکتر مصطفی فضلی که همواره مرا مورد لطف خود قرار دادند. تشکر می‌کنم از برادرم مهندس محمد مهدی فرضی‌نیا و خواهرم نرجس که همواره جهت رفع مشکلاتم نهایت تلاش و همکاری را داشتند.

تشکر می‌کنم از برادرم الیاس و همسر محترمشان و از دوست ارجمند آقای محمد قلی‌نژاد و همسر محترمشان و آقای حمزه حاجی که در این مدت از کمک آنها نهایت بهره را بردم. همچنین از دوستان خوبم در دانشگاه سمنان و آزمایشگاه شیمی تجزیه خانم‌ها قزاقی، عاصمی‌پور، نعمتی، کمال‌آبادی و آقایان نیکخواه، اطمینانی، راه‌چمنی و رحمانی و کلیه دوستان شیمی تجزیه ورودی ۸۸ متشکر و سپاسگزارم که همواره به من لطف داشتند.

چکیده

در این پژوهش ابتدا کربن فعال (مش ۲۴-۶۰) با دو لیگاند متفاوت N-(۳-متوکسی سالیسیلیدن)-۴-نیترو-۱،۲-فنیلن دی آمین (MSNM) و ۴-(۲-پیریدیل آزو) رزورسینول مونو سدیم مونو هیدرات (PAR) اصلاح و هر یک از انواع کربن فعال اصلاح شده به عنوان جاذب در استخراج فاز جامد ستونی برای پیش تغلیظ یون های فلزات سنگین استفاده شد. کربن فعال اصلاح شده با (MSNM) برای استخراج فاز جامد انتخابی و پیش تغلیظ کاتیون های سرب، مس، کبالت، نیکل و روی در $pH=7$ و منگنز، کادمیوم و آهن در $pH=9$ استفاده شد. کربن فعال اصلاح شده با (PAR) برای پیش تغلیظ مقادیر اندک کاتیون های مس، نیکل، سرب، کبالت و کادمیم در $pH=6$ استفاده شد. اثر متغیر های گوناگونی مثل pH محلول، مقدار جاذب، نوع، غلظت و مقدار حلال شوینده، نوع بافر، سرعت جریان محلول نمونه، و حلال شوینده، حجم نمونه، یون های مزاحم مطالعه و ارقام شایستگی هر کدام بررسی شد. همچنین دو مدل ایزوترم جذب سطحی تعادلی لانگمویر و فروندلیچ مورد مطالعه قرار گرفته و ثابت های هر کدام محاسبه گشت. مطالعات سنتتیک روی مدل های مختلفی مانند مدل شبه - درجه اول، شبه - درجه دوم، الوویچ و نفوذ درون ذره ای انجام گرفت. همچنین بررسی های ترمودینامیکی نشان دادند که فرایند جذب خود به خودی و گرمازا می باشد.

کلمات کلیدی: استخراج فاز جامد، فلزات سنگین، کربن فعال، کربن فعال اصلاح شده، ۴-نیترو-N-سالیسیلیدن-۱،۲-فنیلن دی آمین، ۴-(۲-پیریدیل آزو) رزورسینول مونو سدیم مونو هیدرات (PAR)، ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ، سنتتیک، ترمودینامیک.

فهرست مندرجات

فصل ۱

تئوری	۱
۱-۱- مقدمه	۱
۲-۱- تکنیک های آماده سازی نمونه بدون حلال	۲
۱-۲-۱- استخراج از فاز گازی (GPE)	۲
۱-۱-۲-۱- استخراج از فضای فوقانی	۲
۲-۱-۲-۱- استخراج با سیال فوق بحرانی (SFE)	۲
۲-۲-۱- استخراج با غشاء	۳
۳-۲-۱- استخراج با جاذب	۳
۱-۳-۲-۱- مراحل انجام روش استخراج فاز جامد	۴
۲-۳-۲-۱- جاذب چگونه آنالیت را نگه می دارد؟	۶
۳-۳-۲-۱- شویش عناصر بازداری شده توسط جاذب	۹
۴-۳-۲-۱- مزایای تکنیک استخراج با فاز جامد	۱۰
۵-۳-۲-۱- راهنمای مرحله به مرحله ی توسعه ی روش استخراج با فاز جامد	۱۱
۶-۳-۲-۱- عوامل مؤثر بر استخراج فاز جامد و بهینه سازی شرایط استخراج	۱۶
۷-۳-۲-۱- عوامل مؤثر در بارگذاری آنالیت روی جاذب	۱۷
۸-۳-۲-۱- عوامل مؤثر بر مرحله ی شویش	۱۸
۹-۳-۲-۱- فرمت های مختلف جاذب در تکنیک	۲۰
۱۰-۳-۲-۱- روش های اجرای تکنیک SPE	۲۳
۳-۱-۳-۱- جاذب کربن فعال از تولید تا اصلاح کردن سطح	۲۴
۱-۳-۱-۱- مراحل تولید	۲۵
۱-۱-۳-۱- مواد خام	۲۵
۲-۱-۳-۱- کربونیزاسیون	۲۵
۳-۱-۳-۱- فعال سازی	۲۶

- ۲۷-۱-۳-۲- خواص و مشخصات کربن فعال ۲۷
- ۲۷-۱-۳-۲- ساختار منافذ کربن ۲۷
- ۲۸-۱-۳-۲- مساحت سطح ویژه ۲۸
- ۲۸-۱-۳-۲- ظرفیت جذب ۲۸
- ۲۸-۳-۳- جذب به وسیله کربن فعال شده ۲۸
- ۲۹-۱-۳-۴- روش های اصلاح خواص کربن فعال ۲۹
- ۳۰-۱-۳-۴-۱- اصلاح خواص شیمیائی کربن فعال ۳۰
- ۳۵-۱-۳-۴-۲- اصلاح خواص فیزیکی کربن فعال ۳۵
- ۳۵-۱-۳-۴-۳- حذف ترکیبات آلی ۳۵
- ۳۶-۱-۳-۴-۵- جذب میکروارگانیزم ها ۳۶
- ۳۷-۱-۴- فلزات سنگین و اثرات آنها بر محیط زیست و موجودات زنده ۳۷
- ۳۷-۱-۴-۱- آهن ۳۷
- ۳۸-۱-۴-۲- روی ۳۸
- ۳۹-۱-۴-۳- سرب ۳۹
- ۴۰-۱-۴-۴- کادمیم ۴۰
- ۴۰-۱-۴-۵- کبالت ۴۰
- ۴۱-۱-۴-۶- مس ۴۱
- ۴۲-۱-۴-۷- منگنز ۴۲
- ۴۳-۱-۴-۸- نیکل ۴۳
- ۴۴-۱-۵- مروری بر کارهای انجام شده در استخراج فاز جامد با کربن فعال اصلاح شده ۴۴
- ۴۶-۱-۶- جذب سطحی ۴۶
- ۴۶-۱-۶-۱- اصول جذب سطحی ۴۶
- ۴۶-۱-۶-۱- مقدمه ۴۶
- ۴۷-۱-۶-۲- نیروها و انرژی های جذب سطحی ۴۷
- ۴۷-۱-۶-۳- شرایط عملی موثر در سرعت فرآیند جذب سطحی ۴۷
- ۴۸-۱-۶-۴- تعادل جذب، ایزوترم های جذب و معادلات مربوطه ۴۸
- ۵۲-۱-۶-۲- مطالعات سینتیکی ۵۲
- ۵۲-۱-۶-۲-۱- دینامیک جذب سطحی ، توده مدل های انتقال و پارامترهای سینتیکی جذب ۵۲

- ۵۴ ۱-۶-۲-۲-مدل سینتیکی الویج
- ۵۵ ۱-۶-۲-۳-مدل انتشار (نفوذ) درون ذره ای (مدل موریس و وبر)
- ۵۵ ۱-۷-ترمودینامیک جذب
- ۵۶ ۱-۸-نتیجه گیری
- ۵۷ ۱-۸-۱-اصلاح خواص شیمیائی
- ۵۷ ۱-۸-۱-۱-خواص اسیدی
- ۵۷ ۱-۸-۱-۲-خواص بازی
- ۵۷ ۱-۸-۱-۳-درج کردن مواد خارجی
- ۵۷ ۱-۸-۲-اصلاح خواص فیزیکی

فصل دوم

- ۵۸ بخش تجربی
- ۵۸ ۱-۲-مواد و دستگاه‌های مورد نیاز
- ۵۸ ۱-۱-۲-وسایل و دستگاه‌ها
- ۵۹ ۱-۲-مواد و تهیه محلول‌ها و استانداردها
- ۶۰ ۲-۲-استخراج و پیش تغلیظ کاتیون‌های Cd, Mn, Fe با کربن فعال اصلاح شده با N-(۳-متوکسی سالیسیلیدن)-۴-نیترو-۱و۲-فنیلن دی آمین (MSNM)
- ۶۰ ۱-۲-۲-ساختار لیگاند MSNM
- ۶۱ ۲-۲-۲-تهیه کربن فعال اصلاح شده با لیگاند MSNM
- ۶۱ ۱-۲-۲-۲-تعیین pH مناسب برای جذب لیگاند MSNM بر روی کربن فعال
- ۶۲ ۲-۲-۲-۲-بررسی میزان جذب لیگاند MSNM بر کربن فعال
- ۶۳ ۳-۲-۲-۲-تعیین مدت زمان مناسب برای اصلاح کربن فعال با لیگاند MSNM
- ۶۳ ۳-۲-۲-۲-بررسی عوامل موثر بر استخراج فاز جامد توسط کربن فعال اصلاح شده با لیگاند MSNM
- ۶۴ لیگاند MSNM
- ۶۵ ۱-۳-۲-۲-بهینه‌سازی pH
- ۶۵ ۲-۳-۲-۲-بررسی اثر نوع سیستم بافری
- ۶۶ ۳-۳-۲-۲-اثر سرعت جریان نمونه از جاذب
- ۶۷ ۴-۳-۲-۲-بررسی اثر مقدار جاذب
- ۶۸ ۵-۳-۲-۲-اثر نوع و غلظت حلال شویش

- ۷۰..... بررسی اثر حجم حلال شویش ۶-۳-۲-۲
- ۷۱..... انتخاب سرعت جریان حلال شوینده ۷-۳-۲-۲
- ۷۱..... تعیین اثر حجم نمونه بر بازیابی کاتیونها ۸-۳-۲-۲
- ۷۲..... بررسی اثر مزاحمت یونهاى دیگر ۹-۳-۲-۲
- ۷۳..... استخراج با کربن فعال اصلاح نشده ۱۰-۳-۲-۲
- ۷۴..... ارقام شایستگی روش ۱۱-۳-۲-۲
- ۷۸..... ایزوترمهای جذبی و تجزیه و تحلیل داده‌های ایزوترمی ۱۲-۳-۲-۲
- ۸۳..... سینتیک‌های جذبی ۱۳-۳-۲-۲
- ۸۷..... پارامترهای ترمودینامیکی ۱۴-۳-۲-۲
- ۸۹..... اندازه‌گیری کاتیون‌های کادمیم، منگنز و آهن در نمونه‌های حقیقی ۱۴-۳-۲-۲
- ۳-۲ پیش تغلیظ و استخراج کاتیون‌های نیکل، مس، سرب، کبالت و روی با استفاده از کربن فعال
- اصلاح شده با لیگاند MSNM بعنوان فاز جامد ۹۱
- ۹۱..... بررسی اثر pH ۱-۳-۲
- ۹۳..... اثر نوع محیط بافری ۲-۳-۲
- ۹۳..... اثر مقدار جاذب کربن فعال اصلاح شده ۳-۳-۲
- ۹۴..... تاثیر سرعت جریان عبور نمونه ۴-۳-۲
- ۹۵..... اثر نوع و غلظت حلال شویش ۵-۳-۲
- ۹۷..... انتخاب حجم مناسب حلال شویش جهت واجدبی کاتیونها ۶-۳-۲
- ۹۸..... سرعت عبور حلال شویش ۷-۳-۲
- ۹۹..... اثر حجم نمونه ۸-۳-۲
- ۱۰۰..... بررسی اثر مزاحمت یونهاى دیگر ۹-۳-۲
- ۱۰۱..... جذب با کربن فعال اصلاح نشده ۱۰-۳-۲
- ۱۰۲..... ارقام شایستگی ۱۱-۳-۲
- ۱۰۷..... بررسی نمودارهای جذب سطحی ۱۲-۳-۲
- ۱۱۳..... سینتیک‌های جذبی ۱۳-۳-۲
- ۱۱۷..... پارامترهای ترمودینامیکی ۱۴-۳-۲
- ۱۱۹..... پیش تغلیظ کاتیون‌های کبالت، مس، نیکل، سرب و روی از نمونه حقیقی ۱۵-۳-۲
- ۱۱۹..... نمونه آب چشمه آب گرم روستای زیارت گرگان ۱-۱۵-۳-۲

- ۱۲۰..... نمونه حقیقی گیاهی..... ۲-۱۵-۳-۲
- ۴-۲- پیش تغلیظ و استخراج کاتیون‌های مس، کادمیم، کبالت، سرب و نیکل با استفاده از استخراج فاز جامد ستونی و جاذب کربن فعال اصلاح شده با لیگاند ۴-۲- (پیریدیل آزو) رزورسینول مونو سدیم یک آبه..... ۱۲۱
- ۱-۴-۲- ساختار لیگاند و ظرفیت جذب کربن فعال برای لیگاند ۴-۲- (پیریدیل آزو) رزورسینول مونو سدیم یک آبه (PAR)..... ۱۲۲
- ۲-۴-۲- زمان مناسب برای اصلاح سطح کربن فعال با لیگاند (PAR)..... ۱۲۳
- ۳-۴-۲- تعیین pH مناسب جهت استخراج کاتیون‌های فلزی..... ۱۲۴
- ۴-۴-۲- انتخاب سیستم بافری مناسب..... ۱۲۴
- ۵-۴-۲- تعیین مقدار مناسب جاذب..... ۱۲۵
- ۶-۴-۲- اثر سرعت جریان نمونه..... ۱۲۶
- ۷-۴-۲- انتخاب حلال شویش..... ۱۲۸
- ۸-۴-۲- تعیین غلظت حلال شویش:..... ۱۲۷
- ۹-۴-۲- انتخاب حجم مناسب حلال شویش..... ۱۲۸
- ۱۰-۴-۲- سرعت عبور حلال واجذب کننده..... ۱۳۰
- ۱۱-۴-۲- اثر حجم نمونه..... ۱۳۰
- ۱۲-۴-۲- اثر مزاحمت یون‌های دیگر جهت واجذب کردن کاتیون‌های کادمیم، مس، نیکل، سرب و کبالت با کربن فعال اصلاح شده با لیگاند PAR..... ۱۳۱
- ۱۳-۴-۲- پیش تغلیظ کاتیون‌های کادمیم، کبالت، مس، نیکل و سرب با کربن فعال اصلاح نشده در شرایط بهینه روش..... ۱۳۲
- ۱۴-۴-۲- ارقام شایستگی روش..... ۱۳۲
- ۱۵-۴-۲- نمودار ایزوترم جهت جذب کاتیون‌های کادمیم، مس، نیکل، سرب و کبالت با کربن فعال اصلاح شده با لیگاند PAR..... ۱۳۶
- ۱۶-۴-۲- سینتیک‌های جذبی..... ۱۴۲
- ۱۷-۴-۲- پارامترهای ترمودینامیکی جذب..... ۱۴۷
- ۱۸-۴-۲- استخراج و پیش تغلیظ کاتیون‌های مس، نیکل، کبالت، کادمیم و سرب..... ۱۴۹
- ۵-۲- نتیجه گیری..... ۱۵۱
- ۶-۲- پیشنهادات..... ۱۵۲

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱- مراحل انجام روش استخراج فاز جامد ۵
- شکل ۲-۱- جاذب‌های معدنی و مشتقات آنها ۱۴
- شکل ۳-۱- جاذب‌های آلی و مشتقات آنها ۱۶
- شکل ۴-۱- میکرو ستون ۲۱
- شکل ۵-۱- سرنگ و کارتریج ۲۲
- شکل ۶-۱- فرمت دیسک ۲۳
- شکل ۷-۱- روش‌های اصلاح خواص کربن فعال ۳۰
- شکل ۸-۱- گروه‌های عاملی اکسیژن دار در سطح کربن فعال ۳۱
- شکل ۹-۱- گروه‌های عاملی اکسیژن دار ۳۲
- شکل ۱۰-۱- کربن فعال دارای سطح بازی ۳۳
- شکل ۱-۲- ساختار لیگاند MSNM ۶۰
- شکل ۲-۲- جذب‌های متفاوت لیگاند MSNM توسط کربن فعال ۶۲
- شکل ۳-۲- کربن فعال جهت جذب لیگاند MSNM ۶۲
- شکل ۴-۲- اثر مدت زمان هم زدن بر میزان لیگاند جذب شده بر کربن فعال ۶۳
- شکل ۵-۲- اثر pH بر روی استخراج کاتیون‌های Cd, Fe, Mn ۶۵
- شکل ۶-۲- اثر سرعت محلول نمونه بر استخراج کاتیون‌های Cd, Fe, Mn ۶۷
- شکل ۷-۲- اثر مقدار جاذب بر میزان استخراج کاتیون‌های Cd, Fe, Mn ۶۸
- شکل ۸-۲- غلظت مناسب نیتریک‌اسید برای شویس و بازیابی کاتیون‌های Cd, Fe, Mn ۶۹

- شکل ۲-۹- اثر حجم نیتریک اسید بر بازیابی کاتیون های Cd, Fe, Mn ۷۰
- شکل ۲-۱۰- اثر سرعت جریان عبور نیتریک اسید بر استخراج کاتیون های Cd, Fe, Mn ۷۱
- شکل ۲-۱۱- اثر حجم نمونه و بازیابی کاتیون های Cd, Fe, Mn ۷۲
- شکل ۲-۱۲- منحنی کالیبراسیون یون Cd ۷۴
- شکل ۲-۱۳- نمودار کالیبراسیون یون Mn ۷۴
- شکل ۲-۱۴- منحنی کالیبراسیون یون Fe ۷۷
- شکل ۲-۱۵- ایزوترم جذب سطحی لانگمویر برای کاتیون Cd ۷۹
- شکل ۲-۱۶- ایزوترم جذب سطحی لانگمویر برای کاتیون Mn ۷۹
- شکل ۲-۱۷- ایزوترم جذب سطحی لانگمویر کاتیون Fe ۸۰
- شکل ۲-۱۸- ایزوترم فرندلیچ کاتیون Cd ۸۱
- شکل ۲-۱۹- ایزوترم فروندلیچ کاتیون Mn ۸۱
- شکل ۲-۲۰- ایزوترم فروندلیچ کاتیون Fe ۸۲
- شکل ۲-۲۱- نمودار جذب کاتیون های Cd, Fe, Mn نسبت به زمان ۸۳
- شکل ۲-۲۲- نمودار سنتیک شبه درجه اول ۸۴
- شکل ۲-۲۳- نمودار سنتیک شبه درجه دوم ۸۴
- شکل ۲-۲۴- نمودار سنتیک نفوذ درون ذره ای ۸۵
- شکل ۲-۲۵- نمودار سنتیک مدل الویچ ۸۵
- شکل ۲-۲۶- نمودار ترمودینامیک کاتیون های Cd, Fe, Mn ۸۷
- شکل ۲-۲۷- اثر pH روی استخراج کاتیون های Cu, Zn, Pb, Ni, Co ۹۲
- شکل ۲-۲۸- مقدار مناسب جاذب بر بازیابی کاتیون های Cu, Zn, Pb, Ni, Co ۹۴
- شکل ۲-۲۹- اثر سرعت جریان نمونه بر جذب کاتیون های Cu, Zn, Pb, Ni, Co ۹۵
- شکل ۲-۳۰- اثر غلظت نیتریک اسید بر واجذبی کاتیون های Cu, Zn, Pb, Ni, Co ۹۷
- شکل ۲-۳۱- اثر حجم نیتریک اسید بر واجذبی کاتیون های Cu, Zn, Pb, Ni, Co ۹۸
- شکل ۲-۳۲- اثر سرعت عبور نیتریک اسید بر استخراج کاتیون های Cu, Zn, Pb, Ni, Co ۹۹
- شکل ۲-۳۳- اثر حجم نمونه بر استخراج کاتیون های Cu, Zn, Pb, Ni, Co ۱۰۰

- شکل ۲-۳۴- گستره خطی Co. ۱۰۴.....
- شکل ۲-۳۵- گستره خطی Cu. ۱۰۴.....
- شکل ۲-۳۶- گستره خطی Ni. ۱۰۵.....
- شکل ۲-۳۷- گستره خطی Pb. ۱۰۵.....
- شکل ۲-۳۸- گستره خطی Zn. ۱۰۶.....
- شکل ۲-۳۹- نمودار ایزوترم لانگمویر Co بر روی جاذب کربن فعال اصلاح شده. ۱۰۷.....
- شکل ۲-۴۰- نمودار ایزوترم لانگمویر Cu بر روی جاذب کربن فعال اصلاح شده. ۱۰۸.....
- شکل ۲-۴۱- نمودار ایزوترم لانگمویر Ni بر روی جاذب کربن فعال اصلاح شده. ۱۰۸.....
- شکل ۲-۴۲- نمودار ایزوترم لانگمویر Pb بر روی جاذب کربن فعال اصلاح شده. ۱۰۹.....
- شکل ۲-۴۳- نمودار ایزوترم لانگمویر Zn بر روی جاذب کربن فعال اصلاح شده. ۱۰۹.....
- شکل ۲-۴۴- نمودار ایزوترم فروندلیچ Co بر روی جاذب کربن فعال اصلاح شده. ۱۱۰.....
- شکل ۲-۴۵- نمودار ایزوترم فروندلیچ Cu بر روی جاذب کربن فعال اصلاح شده. ۱۱۰.....
- شکل ۲-۴۶- نمودار ایزوترم فروندلیچ Ni بر روی جاذب کربن فعال اصلاح شده. ۱۱۱.....
- شکل ۲-۴۷- نمودار ایزوترم فروندلیچ Pb بر روی جاذب کربن فعال اصلاح شده. ۱۱۱.....
- شکل ۲-۴۸- نمودار ایزوترم فروندلیچ Zn بر روی جاذب کربن فعال اصلاح شده. ۱۱۲.....
- شکل ۲-۴۹- نمودار اثر زمان همزدن بر جذب کاتیون‌های Zn, Pb, Ni, Co. ۱۱۳.....
- شکل ۲-۵۰- نمودار شبهه درجه اول. ۱۱۴.....
- شکل ۲-۵۱- نمودار شبهه درجه دوم. ۱۱۴.....
- شکل ۲-۵۲- نمودار مدل الویچ. ۱۱۵.....
- شکل ۲-۵۳- نمودار مدل نفوذ درون ذره‌ای. ۱۱۵.....
- شکل ۲-۵۴- نمودار ترمودینامیک کاتیون‌های Zn, Pb, Ni, Co. ۱۱۷.....
- شکل ۲-۵۵- ساختار لیگاند ۴-(۲پیریدیل آزو) رزورسینول مونو سدیم یک آبه (PAR). ۱۲۲.....
- شکل ۲-۵۶- اثر مقدار لیگاند (PAR) برای اصلاح کردن سطح کربن فعال. ۱۲۳.....
- شکل ۲-۵۷- نمودار اثر زمان جهت اصلاح کردن سطح کربن فعال با لیگاند (PAR) لیگاند. ۱۲۳.....

- شکل ۲-۵۸ - اثر pH بر استخراج کاتیون‌های Cd, Co, Cu, Ni, Pb با استفاده از جاذب کربن فعال اصلاح شده با لیگاندها (PAR) ۱۲۴
- شکل ۲-۵۹ - اثر مقدار جاذب جهت پیش‌تغلیظ کاتیون‌های Cd, Co, Cu, Ni, Pb با استفاده از جاذب کربن فعال اصلاح شده با لیگاندها (PAR) ۱۲۵
- شکل ۲-۶۰ - اثر سرعت عبور نمونه از جاذب جهت پیش‌تغلیظ Cd, Co, Cu, Ni, Pb با استفاده از جاذب کربن فعال اصلاح شده با لیگاندها (PAR) ۱۲۶
- شکل ۲-۶۱ - اثر غلظت حلال شویش بر واجذب کردن Cd, Co, Cu, Ni, Pb ۱۲۸
- شکل ۲-۶۲ - اثر حجم نیتریک اسید بر بازیابی کاتیون‌های Cd, Co, Cu, Ni, Pb ۱۲۹
- شکل ۲-۶۳ - اثر سرعت حلال شوینده بر بازیابی کاتیون‌های Cd, Co, Cu, Ni, Pb ۱۳۰
- شکل ۲-۶۴ - اثر حجم نمونه جهت واجذب کردن کاتیون‌های Cd, Co, Cu, Ni, Pb با کربن فعال اصلاح شده با لیگاندها PAR ۱۳۰
- شکل ۲-۶۵ - گستره خطی Cd ۱۳۳
- شکل ۲-۶۶ - گستره خطی Co ۱۳۴
- شکل ۲-۶۷ - گستره خطی Cu ۱۳۴
- شکل ۲-۶۸ - گستره خطی Ni ۱۳۵
- شکل ۲-۶۹ - گستره خطی pb ۱۳۵
- شکل ۲-۷۰ - ایزوترم لانگمویر Cd ۱۳۷
- شکل ۲-۷۱ - ایزوترم لانگمویر Co ۱۳۷
- شکل ۲-۷۲ - ایزوترم لانگمویر Cu ۱۳۸
- شکل ۲-۷۳ - ایزوترم لانگمویر Pb ۱۳۸
- شکل ۲-۷۴ - ایزوترم لانگمویر Ni ۱۳۹
- شکل ۲-۷۵ - نمودار ایزوترم فروندلیچ Cd ۱۳۹
- شکل ۲-۷۶ - نمودار ایزوترم فروندلیچ Co ۱۴۰
- شکل ۲-۷۷ - نمودار ایزوترم فروندلیچ Cu ۱۴۰
- شکل ۲-۷۸ - نمودار ایزوترم فروندلیچ Pb ۱۴۱

- شکل ۲-۷۹- نمودار ایزوترم فروندلیچ Ni ۱۴۱
- شکل ۲-۸۰- نمودار جذب کاتیون‌های Cd, Co, Cu, Ni, Pb نسبت به زمان جذب. ۱۴۳
- شکل ۲-۸۱- نمودار سنتیک شبه - درجه اول کاتیون‌های Cd, Co, Cu, Ni, Pb ۱۴۳
- شکل ۲-۸۲- نمودار سنتیک شبه -درجه دوم کاتیون‌های Cd, Co, Cu, Ni, Pb ۱۴۴
- شکل ۲-۸۳- نمودار سنتیک نفوذ درون ذره‌های کاتیون‌های Cd, Co, Cu, Ni, Pb ۱۴۴
- شکل ۲-۸۴- نمودار سنتیک الویچ کاتیون‌های Cd, Co, Cu, Ni, Pb ۱۴۵
- شکل ۲-۸۵- نمودار ترمودینامیکی جذب کاتیون‌های Cd, Co, Cu, Ni, Pb نسبت به T^{-1} ۱۴۷

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱- کاربردهای عمومی برخی جاذب‌ها در استخراج با فاز جامد ۱۳
- جدول ۲-۱- مقایسه روشهای اجرای تکنیک استخراج فاز جامد ۲۴
- جدول ۱-۲- اثر سیستمهای بافری بر استخراج کاتیونهای Cd, Fe, Mn ۶۷
- جدول ۲-۲- اثر حلالهای گوناگون بر میزان استخراج کاتیونهای Cd, Fe, Mn ۶۹
- جدول ۳-۲- اثر مزاحمت یونهای دیگر برای بازیابی کاتیونهای Cd, Fe, Mn ۷۴
- جدول ۴-۲- میزان استخراج کاتیونهای Cd, Fe, Mn با کربن فعال اصلاح نشده ۷۵
- جدول ۵-۲- ارقام شایستگی برای کاتیونهای Cd, Fe, Mn در پیش‌تغلیظ با جاذب کربن فعال اصلاح شده با لیگاند N-(۳-متوکسی سالیسلیدن)-۴-نیترو-۱-و ۲-فنیلن دی آمین ۷۸
- جدول ۶-۲- داده‌های مربوط به ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ کاتیونهای Cd, Fe, Mn ۸۳
- جدول ۷-۲- داده‌های مربوط به مدل‌های ستیکی کاتیونهای Cd, Fe, Mn ۸۷
- جدول ۱-۸-۲- پارامترهای ترمودینامیکی مربوط به Cd ۸۹
- جدول ۲-۸-۲- پارامترهای ترمودینامیکی مربوط به Fe ۸۹
- جدول ۳-۸-۲- پارامترهای ترمودینامیکی مربوط به Mn ۸۹
- جدول ۱-۹-۲- استخراج و اندازه‌گیری یونهای Cd, Fe, Mn در نمونه آب شرب سمنان ۹۱
- جدول ۲-۹-۲- نمونه حقیقی استخراج و اندازه‌گیری یونهای Cd, Fe, Mn در نمونه کاهو ۹۱
- جدول ۳-۹-۲- نمونه حقیقی استخراج و اندازه‌گیری یونهای Cd, Fe, Mn در نمونه کلم ۹۲
- جدول ۱۰-۲- اثر سیستمهای بافری گوناگون بر بازیابی کاتیونهای Cu, Zn, Pb, Ni, Co ۹۴
- جدول ۱۱-۲- اثر حلالهای مختلف بر بازیابی کاتیونهای فلزی Cu, Zn, Pb, Ni, Co ۹۷
- جدول ۱۲-۲- اثر یونهای مزاحم بر بازیابی کاتیونهای Cu, Zn, Pb, Ni, Co ۱۰۲
- جدول ۱۳-۲- جذب کاتیونهای Cu, Zn, Pb, Ni, Co ۱۰۲

- جدول ۱۴-۲- ارقام شایستگی برای کاتیون‌های Cu, Zn, Pb, Ni, Co. ۱۰۷.....
- جدول ۱۵-۲ - داده‌های ایزوترم لانگمویر و ایزوترم فروندلیچ کاتیون‌های فلزی. ۱۱۳.....
- جدول ۱۶-۲ - داده‌های مربوط به مدل‌های سنتیکی کاتیون‌های Zn, Pb, Ni, Co. ۱۱۷.....
- جدول ۱۷-۲- پارامترهای ترمودینامیکی کاتیون‌های Cu, Zn, Pb, Ni, Co. ۱۱۹.....
- جدول ۱۸-۲-۱- داده‌های حاصل از پیش‌تخلیظ در نمونه آب چشمه آب‌گرم. ۱۱۹.....
- جدول ۱۸-۲-۲- داده‌های حاصل از پیش‌تخلیظ کاتیون‌ها در نمونه شوید. ۱۲۱.....
- جدول ۱۸-۲-۳- داده‌های حاصل از پیش‌تخلیظ کاتیون‌ها در نمونه کاهو. ۱۲۲.....
- جدول ۱۹-۲- اثر بافرهای گوناگون بر بازیابی کاتیون‌های Cd, Co, Cu, Ni, Pb با استفاده از جاذب کربن فعال اصلاح شده با لیگاند PAR. ۱۲۶.....
- جدول ۲۰-۲- اثر حلال‌های اسیدی گوناگون بر بازیابی کاتیون‌های Cd, Co, Cu, Ni, Pb با استفاده از جاذب کربن فعال اصلاح شده با لیگاند PAR. ۱۲۸.....
- جدول ۲۱-۲- اثر مزاحمت یون‌های دیگر جهت واجذب کردن کاتیون‌های Cd, Co, Cu, Ni, Pb با کربن فعال اصلاح شده با لیگاند PAR. ۱۳۲.....
- جدول ۲۲-۲- پیش‌تخلیظ کاتیون‌های Cd, Co, Cu, Ni, Pb با کربن فعال اصلاح نشده. ۱۳۳.....
- جدول ۲۳-۲- پارامترهای آماری. ۱۳۷.....
- جدول ۲۴-۲- داده‌های ایزوترم‌های لانگمویر و ایزوترم فرندلیچ کاتیون‌های Cd, Co, Cu, Ni, Pb با کربن فعال اصلاح شده با لیگاند PAR. ۱۴۳.....
- جدول ۲۵-۲- پارامترهای سنتیکی مربوط به جذب کاتیون‌های Cd, Co, Cu, Ni, Pb. ۱۴۷.....
- جدول ۲۶-۲- داده‌های مربوط به پارامتر ترمودینامیکی کاتیون‌های Cd, Co, Cu, Ni, Pb. ۱۴۹.....
- جدول ۲۷-۲-۱- نمونه آب شرب روستای زیارت‌گران. ۱۵۰.....
- جدول ۲۷-۲-۲- نمونه حقیقی کاهو. ۱۵۱.....
- جدول ۲۷-۲-۳- نمونه حقیقی شوید. ۱۵۲.....

فصل ۱

تئوری

۱-۱- مقدمه

افزایش جمعیت، شهرنشینی و پیشرفت بشر در صنایع مختلف و تکنولوژی باعث ایجاد و گسترش آلودگی محیط زیست و منابع موجود در آن شده است. پساب‌های کارخانجات و رآکتورهای صنعتی، انواع مواد شیمیایی که برای اهداف گوناگون از بمب شیمیایی که برای کشتار انسان‌ها به کار برده می‌شود تا کود-های شیمیایی که برای افزایش منابع غذایی به کار گرفته می‌شود، همه باعث آلودگی می‌شوند. فلزات سنگین که در ساختار هر ماده‌ای حضور دارد، قابل تخریب نبوده و در محیط انباشته می‌شود. گیاهان این عناصر را جذب کرده و با خود وارد زنجیره غذایی می‌کنند. تجمع فلزات سنگین در بدن انسان پیامدهای بسیار بدی را برای بشر به ارمغان آورده است. شناسایی و تعیین مقدار این فلزات که با مقدار بسیار کم خود نیز باعث ایجاد اختلال جبران ناپذیر می‌گردند، در بافت‌های گوناگون گیاهی و جانوری دارای اهمیت ویژه‌ای می‌باشد. با توجه به گزینش‌پذیری و حساسیت دستگاه‌های تجزیه‌ای مثل دستگاه‌های جذب‌اتمی، گاز کروماتوگرافی و... برای آنالیز و تعیین مقادیر بسیار اندک از عناصر و یا ترکیبات آلی موجود در برخی از نمونه‌های مورد بررسی به یک مرحله‌ی پیش‌تغلیظ^۱ قبل از آنالیز نیاز می‌باشد. همچنین با توجه به این نکته که در حذف مواد آلاینده از برخی نمونه‌ها مثل آب، علاوه بر آلاینده مورد نظر خیلی از گونه‌های غیر سمی و غیر مضر نیز

^۱ Preconcentration

حذف می‌شوند. بنابراین به یک مرحله تمیز کاری آنالیت^۱ قبل از پیش تغلیظ نیاز می‌باشد. روش‌های گوناگونی برای رسیدن به این اهداف طراحی و ابداع گردید. با توجه به مطالعاتی که در منابع ذکر شده [۸۷-۸۶] سعی شد مطالبی جامع راجع به استخراج فاز جامد و کربن فعال در این جا آورده شود.

۲-۱- تکنیک‌های آماده سازی نمونه بدون حلال

اگرچه در گذشته نیز تکنیک‌های استخراج که مقدار کم یا هیچ گونه حلال آلی استفاده نمی‌کردند، در دسترس بوده است اما در سال‌های جدید استفاده از این تکنیک توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این امر به دلیل فشارهای مکرر سازمان‌های حفاظت محیط زیست جهت کاهش استفاده از حلال‌های سمی می‌باشد. این تکنیک‌ها بر حسب فاز استخراج کننده به سه گروه استخراج از فاز گازی، استخراج با غشاء و استخراج با جاذب تقسیم می‌شوند.

۱-۲-۱- استخراج از فاز گازی^۲ (GPE)

اصول اجرایی روش آماده سازی نمونه شامل تقسیم آنالیت بین بافت نمونه و فاز استخراج کننده می‌باشد. روش‌های مختلفی بر اساس استخراج با فاز گازی وجود دارند که در این جا فقط به دو روش معمول آن اشاره می‌شود [۱].

۱-۱-۲-۱- استخراج از فضای فوقانی^۳

در روش‌های استخراج از فضای فوقانی ایستا و استخراج از فضای فوقانی دینامیک (که به آن استخراج Purge and Trap نیز گفته می‌شود) آنالیت‌ها بین دو دیسک فاز گازی توزیع می‌شوند. ترکیبات پس از استخراج از فاز گازی یا به طور مستقیم وارد دستگاه شده و آنالیز می‌شوند و یا اینکه پس از یک مرحله تغلیظ سازی به روش تله اندازی سرمایشی وارد دستگاه تجزیه ای شده و آنالیز می‌شوند [۱].

۲-۱-۲-۱- استخراج با سیال فوق بحرانی^۴ (SFE)

یکی از روش‌های استخراج با فاز گازی که در اواسط دهه ۱۹۸۰ برای جداسازی آنالیت‌ها از ماتریس بسیاری از نمونه‌ها توسعه پیدا کرد استخراج با سیال فوق بحرانی است. در این روش فاز استخراج کننده

^۱Analyte

^۲Gase phase extraction

^۳Headspace extraction

^۴Supercritical fluid extraction