





دانشگاه پیام نور
دانشکده علوم پایه
مرکز شیراز

پایان نامه

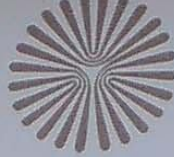
برای دریافت مدرک کارشناسی ارشد
رشته شیمی تجزیه

عنوان پایان نامه :

پیش تغلیظ و تعیین کادمیم (II) با استفاده از نانولوله های
کربنی چند دیواره اصلاح شده با لیگاند اکسیم پروپیانات به
روش استخراج فاز جامد - اسپکترومتری جذب اتمی شعله

رسول برومند

استاد راهنما : دکتر حسین توللی
استاد مشاور : دکتر مهراورنگ قائدی
اردیبهشت 1390



دانشگاه پیام نور استان فارس
باسمه تعالی

صور تجلسه دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

جلسه دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد آقای رسول برومند دانشجوی رشته شیمی تجزیه به شماره دانشجویی ۸۷۰۰۰۰۳۵۲ با عنوان:

"پیش تغلیظ و تعیین یونهای کادمیم (II) و مس (II) با استفاده از نانو لوله های کربنی چند دیواره با لیگاند اکسیم پروپیات به روش استخراج فاز جامد- اسپکترومتری جذب اتمی شعله"

با حضور هیات داوران در روز جمعه مورخ ۱۳۹۰/۲/۲۳ ساعت ۸ صبح در محل ساختمان غدیر دانشگاه پیام نور شیراز برگزار شد و هیات داوران پس از بررسی، پایان نامه مذکور را شایسته نمره به عدد ۱۹/۵ به حروف نوزده و پنج با درجه عالی تشخیص داد.

ردیف	نام و نام خانوادگی	هیات داوران	مرتبۀ دانشگاهی	دانشگاه	امضاء
۱	دکتر حسین توللی	راهنما	دانشیار	پیام نور شیراز	
۲	دکتر مهراورنگ قاندي	مشاور	دانشیار	یاسوج	
۳	دکتر حبیب اله خواجه شریفی	داور	استادیار	یاسوج	
۴	دکتر بهمن یوسفی	نماینده تحصیلات تکمیلی	استاد	پیام نور شیراز	

رئیس اداره تحصیلات تکمیلی



شیراز- شهرک گلستان، بلوار دهخدا
قبل از نمایندگی بین المللی
تلفن : ۰۷۱۱-۶۲۲۲۲۴۰-۳
دورنگار : ۰۷۱۱-۶۲۲۲۲۴۹
صندوق پستی : ۱۳۶۸- ۷۱۹۵۵

اینجانب رسول برومند دانشجوی ورودی سال 1387 مقطع کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه گواهی می نمایم چنانچه در پایان نامه خود از فکر، ایده و نوشته دیگری بهره گرفته ام با نقل قول مستقیم یا غیر مستقیم منبع و ماخذ آن را نیز در جای مناسب ذکر کرده ام. بدیهی است مسئولیت تمامی مطالبی که نقل قول دیگران نباشد بر عهده خویش می دانم و جوابگوی آن خواهم بود. دانشجو تأیید می نماید که مطالب مندرج در این پایان نامه (رساله) نتیجه تحقیقات خودش می باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است.

نام و نام خانوادگی دانشجو
تاریخ و امضاء

اینجانب رسول برومند دانشجوی ورودی سال 1387 مقطع کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه گواهی می نمایم چنانچه بر اساس مطالب پایان نامه خود اقدام به انتشار مقاله، کتاب و ... نمایم ضمن مطلع نمودن استاد راهنما، با نظر ایشان نسبت به نشر مقاله، کتاب و ... به صورت مشترک و با ذکر نام استاد راهنما مبادرت نمایم.

نام و نام خانوادگی دانشجو
تاریخ و امضاء

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه پیام نور می باشد.

اردیبهشت 1390

تقدیم به :

پدر و مادر بسیار بزرگوار و مهربانم، که وجودشان سراسر مهربانی و گذشت و ایثار است.

همسر عزیزتر از جانم، که وجودشان زیباتر از گلبرگهای نرم و لطیفش بهترین تکیه گاه من است.

تقدیر و تشکر

((براستی مرا بنده خویش ساخت هر آنکه مرا کلمه ای آموخت))

حضرت علی (ع)

انجام پژوهش حاضر بعد از لطف و عنایت خداوند متعال، که خواست او سرمنشأ همه امور است، مدیون تلاش افراد بی شماری است که در تمام دوران زندگی و تحصیلات با محبت، تشویق و آموزش مرا مورد لطف خود قرار داده اند. بدینوسیله دوستی و سپاس بی پایان خود را به آنان تقدیم می نمایم و برایشان، همیشه و همه جا آرزوی شادکامی، سلامتی و موفقیت دارم.

از استاد راهنمای گرامی جناب آقای دکتر حسین توللی که با آموزش و راهنمایی خود چه در کلاسهایی که افتخار شاگردی ایشان را داشتم و چه در مراحل مختلف این کار، بی نهایت سپاسگذارم بی تردید بدون بردباری، علاقه و همراهی همیشگی ایشان اتمام این پژوهش میسر نبود. امید آنکه بتوانم لایق محبتهای ایشان باشم.

همچنین از استاد ارجمند جناب آقای دکتر مهرآورنگ قائدی که قبول زحمت فرموده و به عنوان استاد راهنما مرا در تدوین هرچه بهتر این پایان نامه مساعدت و یاری نمودند، سپاسگذارم.

از داور محترم پایان نامه، آقایان دکتر حبیب اله خواجه شریفی که زحمت مطالعه این پایان نامه را بر خود هموار کردند و از نظرات پیشنهادی اصلاحی خود مرا بهرمنند ساختند، کمال تشکر و امتنان را دارم. همچنین از تمام اعضاء خانواده عزیزم که در کلیه مراحل زندگی و تحصیلات، عشق و ایمان و آرامش را به من هدیه کردند و در راه کسب دانش همواره مشوق من بوده اند، بی نهایت سپاسگذارم.

چکیده

کربن نانوتیوپ های چند دیواره (MWCNTs) به طریق شیمیایی بوسیله لیگاند اکسیم پروپیانات اصلاح گردیده است. این جاذب، یک فاز جامد جدید، موثر و کارا برای استخراج فاز جامد کادمیم می باشد. این روش مبتنی بر جذب شیمیایی کادمیم بر روی کربن نانوتیوپ و شویش موثر با یک شوینده مناسب می باشد. پارامترهای موثر بر سیستم نظیر pH، مقدار فاز جامد، محلول شوینده (نوع، حجم و غلظت) اثر زمان همزدن و اثر حضور یون های دیگر بر بازیابی یون کادمیم بررسی و مطالعه گردید.

کادمیم تثبیت شده بر روی MWCNTs اصلاح شده با 10 میلی لیتر نیتریک اسید 1 مولار شسته شد و توسط اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای اندازه گیری گردید.

انحراف استاندارد نسبی برای 7 مرتبه اندازه گیری غلظت 300 ng mL^{-1} از کاتیون کادمیم %

1/9 و حد تشخیص 0.5 ng mL^{-1} می باشد. بالاترین ظرفیت جذب MWCNTs اصلاح شده

برای یون کادمیم 45.3 ng g^{-1} است. این روش پیشنهادی برای استخراج و اندازه گیری کادمیم در

نمونه های مختلف به کار گرفته شد و نتایج رضایت بخشی ارائه داد.

فصل اول

2	1-1 جداسازی به روش استخراج فاز جامد
2	1-1-1 اهمیت موضوع
4	2-1-1 مفهوم استخراج فاز جامد
6	3-1-1 مزایای استخراج فاز جامد
7	4-1-1 انتخاب فاز جامد
7	1-4-1-1 زنجیره 18 کربنی C18
8	2-4-1-1 فنیل
9	3-4-1-1 سیانید
10	4-4-1-1 الکل های دو عاملی 2OH
10	5-4-1-1 سیلیکا Si
11	6-4-1-1 فاز جامد تبادل آنیونی قوی
12	7-4-1-1 آمینو پروپیل
13	8-4-1-1 تعویض گر کاتیونی قوی
14	5-1-1 شستشوی نمونه

16	6-1-1 اساس تکنیک استخراج فاز جامد
17	1-6-1-1 آماده سازی شرایط محیطی جاذب
17	2-6-1-1 جذب
18	3-6-1-1 شستشو
18	4-6-1-1 شویش
19	7-1-1 ابقاء مقادیر جزئی عناصر روی جاذب
20	1-7-1-1 جذب سطحی
20	2-7-1-1 کی لیت شدن
21	3-7-1-1 تشکیل زوج-یون
21	4-7-1-1 تبادل یون
22	8-1-1 شویش مقادیر جزئی فلزات از جاذب
23	9-1-1 عوامل موثر در بازداري گونه ها در فاز جامد
23	pH 1-9-1-1
23	2-9-1-1 قدرت یونی
23	3-9-1-1 سرعت جریان نمونه های آبی
24	4-9-1-1 ظرفیت فاز جامد
24	5-9-1-1 اندازه دانه های فاز جامد
25	10-1-1 خواص مطلوب ذرات مورد استفاده در استخراج فاز جامد
25	1-10-1-1 تخلخل و مساحت سطح زیاد

- 25 2-10-1-1 جذب سطحی برگشت پذیر
- 26 3-10-1-1 خلوص
- 26 4-10-1-1 پایداری شیمیایی خوب
- 27 5-10-1-1 تماس سطحی خوب با محلول نمونه
- 28 6-10-1-1 بازیابی با درصد بالا
- 28 2-1 نانو تکنولوژی
- 28 1-2-1 کشف نانو تیوپ ها
- 29 2-2-1 روشهای تولید نانو تیوپ ها
- 30 1-2-2-1 تخلیه الکتریکی بین دو الکترود کربنی
- 30 2-2-2-1 تبخیر بوسیله لیزر پالسی
- 30 3-2-2-1 لایه نشانی شیمیایی
- 31 4-2-2-1 روش مونوکسید کربن در فشار بالا
- 32 3-2-1 نانو تیوپ های کربنی
- 35 4-2-1 نانو تیوپ های کربنی چند جداره
- 35 5-2-1 نانو تیوپ های دو جداره و چند جداره
- 36 6-2-1 خواص مختلف در نانو تیوپ های کربنی
- 36 1-6-2-1 استحکام مکانیکی
- 36 2-6-2-1 هدایت الکتریکی
- 37 7-2-1 کاربردهای کربن نانو تیوپ ها در استخراج فاز جامد

39	3-1 اکسیم
40	1-3-1 شیمی اکسیم
40	2-3-1 واکنش های آلی
41	3-3-1 اکسیم پروپانات
42	4-1 کادمیم
42	1-4-1 تاریخچه
42	2-4-1 خواص فیزیکی
43	3-4-1 خواص شیمیایی
44	4-4-1 سمیت
45	5-4-1 مصارف
46	5-1 مروری بر کارهای انجام شده
50	6-1 هدف و کاربرد

فصل دوم

52	1-2 معرف ها و مواد شیمیایی لازم
52	2-2 دستگاههای مورد استفاده
53	3-2 محلول سازی

- 53 1-3-2 تهیه محلول 1000 میلی گرم بر لیتر از یون کادمیم
- 53 2-3-2 تهیه محلول های 1، 2، 3 و 4 مولار اسید نیتریک
- 54 3-3-2 بافر فسفات
- 54 4-3-2 آماده سازی نمونه های سیگار
- 54 5-3-2 آماده سازی نمونه ادرار
- 55 6-3-2 آماده سازی نمونه آب
- 55 7-3-2 روش هضم خون
- 56 4-2 چگونگی آماده سازی فاز جامد در انجام آزمایش

فصل سوم

- 60 1-3 بهینه سازی پارامترها
- 60 1-1-3 بهینه سازی اثر pH
- 2-1-3 اثر مقدار فاز جامد نانوتیوپ چند دیواره اصلاح شده با لیگاند اکسیم پروپیانات بر استخراج فاز جامد یون کادمیم (II)
- 62 3-1-3 اثر نوع شوینده بر استخراج فاز جامد یون کادمیم (II)
- 64 4-1-3 بهینه سازی غلظت اسید نیتریک در استخراج یون کادمیم (II)
- 65 5-1-3 بهینه سازی حجم اسید نیتریک در استخراج یون کادمیم (II)

- 69 6-1-3 اثر زمان همزدن محلول نمونه و فاز جامد
- 70 2-3 تعیین گستره خطی
- 71 3-3 حد تشخیص روش برای تعیین یون کادمیم
- 74 4-3 اثر یونهای دیگر بر روی استخراج یون کادمیم
- 5-3 اندازه گیری یون کادمیم در نمونه های سیگار، آب رودخانه، ادرار فرد سیگاری، خون فرد شاهد
75 و خون فرد سیگاری

فصل چهارم

- 78 1-4 اثر pH بر میزان بازیابی کادمیم
- 2-4 اثر مقدار کربن نانوتیوپ چند دیواره اصلاح شده با لیگاند اکسیم پروپیانات بر میزان
78 بازیابی کادمیم
- 79 3-4 انتخاب نوع، غلظت و حجم شوینده
- 79 4-4 اثر زمان همزدن محلول نمونه و فاز جامد
- 80 5-4 گستره خطی و حد تشخیص برای تعیین یون کادمیم
- 80 6-4 اثر یون های دیگر بر استخراج یون کادمیم
- 81 7-4 بحث و نتیجه گیری
- 82 منابع

فهرست شکل ها

- 5 شکل 1-1 وسیله رایج برای استخراج فاز جامد
- 8 شکل 2-1 شمایی از فاز جامد C18 با سطوحی از سیلیکای فعال
- 9 شکل 3-1 شمایی از فاز جامد فنیل
- 9 شکل 4-1 شمایی از فاز جامد سیانید برای نمونه های قطبی و غیر قطبی
- 10 شکل 5-1 شمایی از فاز جامدی از الکل های دو عاملی مناسب
- 11 شکل 6-1 شمایی از سیلیکای فعال به عنوان فاز جامد
- 12 شکل 7-1 شمایی از فاز جامد تبادل آنیونی قوی
- 13 شکل 8-1 شمایی از آمینو پروپیل به عنوان یک ماده جاذب بسیار قطبی
- 14 شکل 9-1 شمایی از فاز جامد تبادل کاتیونی قوی
- 16 شکل 10-1 مراحل کار با استخراج در فاز جامد
- 32 شکل 1 – 11 ساختار الماس و گرافیت
- 34 شکل 1 – 12 پیچیده شدن یک لایه کربنی گرافیت
- 34 شکل 1 – 13 نانوتیوپ های کربنی تک جداره
- 36 شکل 1 – 14 شمایی از نانوتیوپ های تک دیواره و چند دیواره
- 39 شکل 1 – 15 ساختار اکسیم ها
- 41 شکل 1 – 16 ساختار لیگاند اکسیم پروپیانات
- 61 شکل 3 – 1 اثر pH بر میزان بازیابی کادمیم

شکل 3-2 اثر مقدار فاز جامد نانوتیوپ چند دیواره اصلاح شده با لیگاند اکسیم پروپیانات بر

استخراج فاز جامد یون کادمیم (II) 63

شکل 3-3 منحنی نتایج بررسی اثر غلظت شوینده در اندازه گیری جذب یون کادمیم با استفاده از

روش استخراج فاز جامد 66

شکل 3-4 منحنی نتایج بررسی اثر حجم شوینده در اندازه گیری جذب یون کادمیم با استفاده از

روش استخراج فاز جامد 68

شکل 3-5 منحنی نتایج بررسی اثر زمان همزدن در اندازه گیری جذب یون کادمیم با استفاده از

روش استخراج فاز جامد 69

شکل 3-6 نمودار کالیبراسیون برای اندازه گیری یون کادمیم به روش پیشنهادی 72

فهرست جدول ها

جدول 1-1 از جمله کاربردهای نانوتیوپ ها در استخراج حشره کش ها، داروها و نمونه های حاوی

یونهای معدنی 38

جدول 1-2 مشخصات فیزیکی و شیمیایی کادمیم 44

جدول 3-1 اثر pH بر میزان بازیابی کادمیم با روش استخراج فاز جامد 61

جدول 3-2 اثر مقدار فاز جامد نانوتیوپ چند دیواره اصلاح شده با لیگاند اکسیم پروپیانات بر

استخراج فاز جامد یون کادمیم (II) 63

- جدول 3-3 نتایج بررسی اثر نوع عامل شوینده بر روی جذب کادمیم (II) 64
- جدول 3-4 درصد بازیابی یون کادمیم نسبت به تغییرات غلظت شوینده 65
- جدول 3-5 اثر حجم شوینده بر روی درصد بازیابی یون کادمیم 67
- جدول 3-6 نتایج بررسی اثر زمان همزدن در اندازه گیری جذب یون کادمیم با استفاده از روش استخراج فاز جامد 69
- جدول 3-7 نتایج بررسی دامنه خطی یون کادمیم در استخراج فاز جامد 71
- جدول 3-8 پارامترهای بهینه شده برای روش 73
- جدول 3-9 محاسبه حد تشخیص روش 73
- جدول 3-10 اثر یونهای مزاحم بر میزان بازیابی یون کادمیم 75
- جدول 3-11 اندازه گیری یون کادمیم در نمونه های سیگار، آب رودخانه، ادرار فرد سیگاری، خون فرد شاهد و خون فرد سیگاری 76

فصل اول :

مقدمه و تئوری

1-1 جداسازی به روش استخراج فاز جامد¹

1-1-1 اهمیت موضوع

آزمایشگاههای تجزیه جهت اجرای تجزیه های سریع و کم هزینه همیشه تحت فشار بوده اند. قسمت عمده این بار روی تهیه محلول در آزمایشگاه وارد می شود که انتظار می رود نتایجی با تکرار پذیری بیشتر، مهارتهای تکنیکی کمتر، استفاده از حلالهای آلی کمتر و استخراج های تمیزتری برای اندازه گیری دستگاهی فراهم کند. دلیل چنین نیازی به بهبود در روش آماده سازی نمونه این است که زمان عمده تجزیه صرف آماده سازی نمونه می گردد. نتایج یک بررسی نشان می دهد که بیش از 60 درصد زمان تجزیه صرف آماده سازی آن می شود در حالی که فقط 7 درصد از این زمان برای اندازه گیری اجزاء تشکیل دهنده نمونه اختصاص می یابد و بقیه زمان بوسیله دریافت نمونه و پردازش داده ها گرفته می شود. پاکسازی نمونه های تجزیه ای قبل از اندازه گیری یون های فلزی مختلف یک مشکل طولانی مدت در تجزیه های شیمیایی بوده است. این پیش تیمار دو هدف اصلی دارد:

هدف اول جدا کردن یونهای فلزی مورد نظر از مقدار زیادی نمک، مواد آلی، مواد زائد و دیگر مواد موجود در نمونه است که در مرحله اندازه گیری ایجاد مزاحمت خواهند کرد. هدف دوم پیش تغلیظ یونهای فلزی معین به حدی که تعیین تجزیه ای آنها آسان شود. برای سالهای متمادی استخراج مایع - مایع یک روش عمومی برای پیش تیمار نمونه بوده است. به عنوان مثال می توان به استخراج یونهای فلزی از آب دریا، عصاره خاک و تعداد زیادی از محلولهای دیگر به روش استخراج مایع - مایع کمپلکسهای فلزی در تیو کربامات اشاره کرد. اما چنین روشهایی خسته کننده و مواجهه با

¹ Solid phase extraction (SPE)

مشکلات متعددی از جمله تشکیل متناوب امولسیون است که شکستن آن به آرامی صورت می‌گیرد، ناخالصی‌هایی که به وسیله حلالهای آلی وارد می‌شوند، نیاز به تغلیظ مواد آلی استخراج کننده به وسیله بخار کردن را دارد و مشکلات مربوط به آلودگی آب و هوا که ناشی از بکار بردن مقادیر متناوبی از حلال‌های آلی می‌باشد (سیمپسون¹، 1997).

استفاده از استخراج فاز جامد یک شیوه جالب توجه برای پرهیز از مشکلاتی است که در استخراج مایع - مایع با آن مواجه می‌شویم. به نظر می‌رسد جمع‌آوری یونهای فلزی بوسیله یک غشاء یا ستون SPE کاملتر از استخراج مایع - مایع باشد، زیرا در ستون، تعادل مضاعف اتفاق می‌افتد. در برخی از نمونه‌ها حلالهای آلی اصلاً در استخراج فاز جامد یونهای فلزی بکار برده نمی‌شوند.

شهرت و کاربرد استخراج فاز جامد به سرعت در حال افزایش است. زیرا این روش به راحتی خودکار می‌شود و در کل موثرتر و سریعتر از استخراج مایع - مایع بوده، ذرات استفاده شده در آن آلوده کننده نمی‌باشند. همچنین میزان حلالهای مایع بکار رفته بصورت قابل توجهی کمتر از استخراج مایع - مایع است. علیرغم بهبود در حساسیت سیستم‌های تجزیه‌ای، پیش‌تغلیظ و جداسازی آنالیت از ماتریس نمونه برای بدست آوردن نتایج مطمئن هنوز امری ضروری می‌باشد.

برای اندازه‌گیری مقادیر خیلی ناچیز و در حد آثار فلزات نوبل در نمونه‌های زمین‌شناسی و صنعتی یک مرحله پیش‌تغلیظ اغلب اجتناب‌ناپذیر است. حتی با روشهای دستگاهی نظیر اسپکتروسکوپی جذب اتمی (AAS)، اسپکتروسکوپی نشر اتمی-پلازما (ICP-AES)، اسپکتروسکوپی جرمی-پلازما (ICP-MS) و تجزیه با فعالسازی نوترون (NAA) که حساسیت و برگزیدگی بالایی دارند، نیز بدلیل

¹ Simpson

ترکیب پیچیده نمونه، مرحله جداسازی و پیش تغلیظ وجود دارد. لذا اهمیت استخراج فاز جامد بعنوان یک روش تجزیه ای دو چندان می شود (سیمپسون، 1997).

2-1-1 مفهوم استخراج فاز جامد

در استخراج فاز جامد ماده حل شده از یک فاز مایع به یک فاز جامد استخراج می شود. فاز جامد نوعاً حاوی ذرات کوچک و متخلخل سیلیکا با یک فاز آلی متصل شده یا یک پلیمر آلی مثل پلی استایرن با اتصالات عرضی می باشد. استخراج فاز جامد فقط محدود به استفاده از ذرات جامد برای استخراج ماده حل شده در یک نمونه مایع نمی شود، هوا و دیگر نمونه های گازی نیز می توانند برای استخراج بخارات آلی یا دیگر ترکیبات موجود در آن از درون یک ستون باریک حاوی فاز جامد مناسب عبور داده می شوند. مواد استخراج شده بوسیله ذرات جامد با شستشوی ستون توسط یک حلال مایع مناسب از ستون جدا می شود (ولز¹، 1990).

معمولاً حجم حلال مورد نیاز برای شستشوی کامل آنالیت از ستون خیلی کمتر از حجم نمونه اصلی می باشد. به عنوان مثال بیشتر آنالیت های آلی را با یک حلال آلی نظیر استون، استونیتریل یا متانول می توان از ستون شست. مولکولهای استخراج یافته را اغلب با حرارت دادن در یک بخار آرام از یک گاز بی اثر می توان از ذرات فاز جامد جدا کرد. این می تواند یک روش متداول برای انتقال مولکولهای به درون کروماتوگرافی گازی جهت تجزیه باشد.

در برخی از موارد نیز ممکن است نمونه تغلیظ شده مستقیماً در درون فاز جامد اندازه گیری شود که در این صورت مزیت های روش افزایش می یابد که از آن جمله می توان به سادگی، وضوح نتایج،

¹ Welles