بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه الزهراء (س)

دانشکده علوم پایه

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی گرایش تجزیه

عنوان:

ارزیابی نانو لوله های کربنی به عنوان جاذب جدید در روش استخراج جذبی بر روی میله چرخان

استاد راهنما:

دکتر زهرا طالب پور

نام دانشجو:

سامره رنجبر

دی ۱۳۹۰

کلیه دستاوردهای این تحقیق

متعلق به دانشگاه الزهرا(س) است.

بسمه تعالی

تاریخ : .....

شماره : .....

صورت‌جلسه‌ی دفاع از پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد

(نسخه‌ی تحصیلات تکمیلی☐ نسخه پرونده دانشجو☑ نسخه مالی ☐)

نام و نام‌خانوادگی دانشجو: سمیره رنجبر بندرورزی شماره‌ی دانشجویی: ۸۸۱۰۴۶۹۰۰۸ نام رشته: شیمی تجزیه

شماره درس پایان‌نامه: ۲۴۰۲۱۱۱۰۴ تعدادکل واحد پایان‌نامه: ۶

عنوان پایان‌نامه: استخراج از نانولوله‌های کربنی به عنوان جاذب جدید و روش استخراج جذبی برروی میله چوخان

تاریخ دفاع از پایان‌نامه: ۹۰/۱۰/۵

نتیجه‌ی نهایی دفاع: قبول☑ مردود ☐

نمره‌ی درس پایان‌نامه: (به عدد) ۱۹/۸۵ عالی☑ بسیار خوب ☐ خوب ☐

اعضای هیأت داوری پایان‌نامه:

نام و نام خانوادگی	سمت	امضا
آقای / خانم دکتر زهرا طالب پور	استاد راهنمای اول	
آقای / خانم —	استاد راهنمای دوم	
آقای / خانم —	استاد مشاور اول	
آقای / خانم —	استاد مشاور دوم	
آقای / خانم دکتر لیدا فتوحی	داور داخل	
آقای / خانم دکتر سید سعید سید حسینی داورانی	داور خارج	

نام و نام خانوادگی مدیر گروه

امضا

نام و نام خانوادگی رئیس یا مدیر تحصیلات تکمیلی دانشکده

امضا

۹۰/۱۰/۷

بر پایه‌ی مصوبه‌ی شورای تحصیلات تکمیلی دانشگاه مورخ ۸۹/۳/۲۵ دانشجو تا دو ماه بعد از تاریخ دفاع ( )باید پایان‌نامه تصحیح و صحافی شده خود را تحویل دهد، در غیر این صورت از نمره دفاعیه او یک نمره کسر خواهد شد.

تاریخ تحویل پایان‌نامه .....

امضای کارشناس تحصیلات تکمیلی دانشگاه

نمره نهایی پس از اعمال مصوبه‌ی فوق .....

امضای مدیر تحصیلات تکمیلی دانشگاه

من از شیمی آموختم که...

من از چرخش الکترون به دور هسته اتم آموختم که کل جهان به دور مرکز هستی می چرخد و از حرکت پیوسته ذرات، چه ارتعاشی، چه انتقالی یا دورانی آموختم که ثبات و سکون در آفرینش بیراهه ندارد. از شیمی آموختم که هر چه فاصله ما از مرکز آفرینش و خالق هستی بخش بیشتر باشد فنا و نیستی ما آسان تر خواهد بود همانطوری که جدا کردن الکترون از دورترین لایه اتم آسان تر است. از تلاش ذرات بی شعور برای پایدار شدن متعجب شدم و دریافتم که شعوری والا و اندیشه ای برتر در پس پرده هدایت گر نقش ها و طرح هاست. از پیوند اتم ها برای پایدار شدن دریافتم که اتحاد در مرز پایداری است و از گاز های نجیب کامل شدن را رمز پایداری یافتم. از بحث واکنش های چند مرحله ای و زنجیره ای آموختم که ما ذره های حد واسط مراحل زندگی هستیم که در یك مرحله واکنش متولد می شویم و در واکنشی دیگر می میریم و هدف آفرینش و خلقت فراتر از تولید و مصرف ماست. از بحث تعادل های شیمیایی و واکنش های برگشت پذیر آموختم که جهان تعادلی است پویا و دینامیك که گر چه در ظاهر خواص ماکروسکوپی ثابت و لامتغیری دارد اما در درون در تکاپو می باشد و از شیمی آموختم که از دست دادن فرصت ها واکنش های برگشت ناپذیری هستند که تکرار آن میسر نخواهد شد. از شبکه بلور جامد های یونی آموختم که با وجود تضادها می توان چنان گرد هم آمد و پیوستگی ایجاد کرد که شبکه ای مقاوم در مقابل دماهای ذوب بالا به وجود آید و از شبکه عبوری الماس دریافتم که هر چه پیوند هایمان بیشتر مستحکم تر و محکم تر باشد شکستن آن ها مشکل تر است و بر اثر آن استقامت ما چنان افزوده خواهد شد که قادر به شکافت سنگ و فولاد خواهیم بود.

شگفتا اللّه حقیقتاً اکبر است. او رب من و محبوب همان بوته گل سرخی است که با هزاران ناامیدی از کورمال سنگلاخی کویر تنگ و ترک خورده زمین به سوی آفتاب حقیقت می خرامد و با نجوای درونیش معبود عشاق را می ستاید و به او می بالد. پروردگارا، به منظور سپاس از تو بر آیه های قرآن مصورت بوسه می زنم و جهان را در وجود ناپیدا اما همیشه پیدایت تلاوت می کنم. ای آغازگر و پایان دهنده راه عشق و حقیقت، به راستی تو مصداق حمد و ستایشی.

بارالهی، به پیشگاه پاک و مقدست تقدیم می دارم که بندگی فقط و فقط تو را سزد و آنچه داده ای بیشتر از شایستگی من است، گر چه در خور بخشندگی تو.

تقدیم

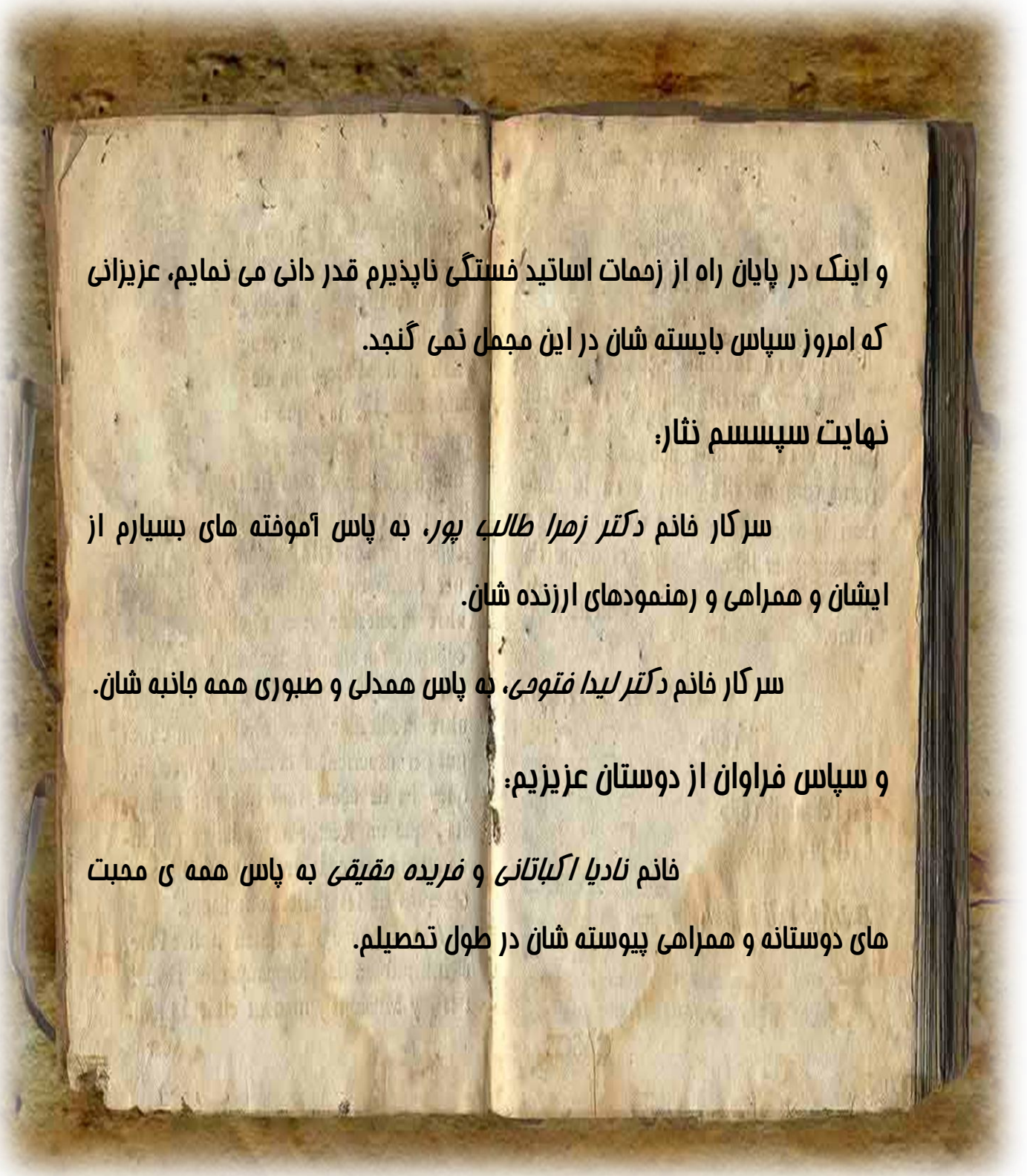
به پدرم که برای شکوفایی ام، آسمان پهنه نیاز دستهایش بود او که موهایش سپید گشت تا رو سپید بمانم، او که همه عشق است.

برای مادرم که رویاهایم را پر از لالایی و ستاره کرد. از هنر خلقت پروردگار در عجبم که تمامی پیمانه مهر و محبت هستی را یکجا به تو بخشید که به خدا قسم مهربانتر از تو هیچ کجای عالم ندیدم و نشنیدم.

برادر و خواهرانم، آنان که کوشش مرا ستودند و از موفقیت های من لذت برده اند.

به سانیا کوچولوی عزیزم که با محبت کودکانه اش، شریک لحظات شادی و اندوهم بوده است.

و "همسرم" او که تمام من است.



و اینک در پایان راه از زحمات اساتید خستگی ناپذیرم قدر دانی می نمایم، عزیزانی که امروز سپاس بایسته شان در این مجمل نمی گنجد.

نهایت سپسسم نثار:

سرکار خانم *دکتر زهرا طالب پور*، به پاس آموخته های بسیارم از ایشان و همراهی و رهنمودهای ارزنده شان.

سرکار خانم *دکتر لیدا فتوحی*، به پاس همدلی و صبوری همه جانبه شان.

و سپاس فراوان از دوستان عزیزیم:

خانم *نادیا اکباتانی* و *فریده حقیقی* به پاس همه ی محبت های دوستانه و همراهی پیوسته شان در طول تحصیلم.

چکیده

استخراج جذبی با میله چرخان (SBSE) یک روش آماده سازی دوست دار محیط زیست برای استخراج و غنی سازی ترکیبات آلی از محیط آبی می باشد. در این روش از یک میله شیشه ای با یک هسته مغناطیسی که پوشیده شده از پوشش پلیمری می باشد استفاده شده است. در حال حاضر پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) تنها پوشش پلیمری تجاری در دسترس برای SBSE می باشد که به علت ماهیت غیر قطبی تنها برای استخراج ترکیبات غیر قطبی و نیمه قطبی استفاده می شود. برای مقابله با این مشکل، در سال های اخیر توجه فراوانی به ساخت میله چرخان با پوشش های جدید شده است. در این تحقیق، فیلمی از نانو لوله کربنی تک دیواره (SWNTs) بر روی میله چرخان به وسیله روش سل-ژل در آزمایشگاه ایجاد شد و عوامل موثر در تهیه پوشش بهینه شدند. به منظور بررسی پایداری دمایی پوشش، نتایج آنالیز گرمایی آن مورد بررسی قرار گرفت و معلوم گردید که پوشش فوق تا دمای ۳۵۰ °C پایدار می باشد. با توجه به عکس های میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FE-SEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) به دست آمده از سطح پوشش، توپوگرافی سطح مشخص گردید. همچنین حضور ارتعاشات کششی گروه های $Si — CH_3$ و زنجیره نامحدود $Si — O — Si$ در طیف FT-IR پوشش، تاییدی بر تشکیل پوشش بود.

جهت ارزیابی کارایی میله چرخان ساخته شده، از آن برای استخراج ترکیب نسبتاً قطبی نیتروزو دی فنیل آمین (NDPhA) از محیط آبی استفاده گردید. برای انجام آنالیزها، جهت تعیین NDPhA در محیط آبی از سیستم HPLC-UV با ستون فاز معکوس C_{18} استفاده شد. پارامتر های موثر در استخراج بهینه گردیدند. پس از به دست آوردن شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون ترسیم شد و فاکتورهایی نظیر خطی بودن، تکرار پذیری، بازیافت و حد تشخیص اعتبار سنجی شدند. مقادیر حد تشخیص و حد کمی برای NDPhA به ترتیب ۰/۸ و ۲/۶ $ng\ mL^{-1}$ و بازده استخراج در محدوده ٪ ۱۰۱- ۹۳ به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی بین روز و درون روز کمتر از ٪ ۳ به دست آمد. تحت شرایط بهینه، استخراج با میله چرخان دیگری انجام شد. آزمون F نشان داد که هیچ گونه تفاوت معنی داری در دقت به دست آمده با استفاده از دو میله چرخان وجود ندارد. در ادامه کارایی استخراج NDPhA توسط میله چرخان ساخته شده در نمونه های حقیقی بررسی شد و بازده استخراج در محدوده ٪ ۹۶ تا ۱۰۱ تعیین گردید. در نهایت میزان کارایی SBSE با پوشش SWNTs در استخراج NDPhA، با SBSE با پوشش های متیل متاکریلات- اتیلن گلیکول دی متاکریلات- آکریلیک اسید (PA-EG) و اورتان-ممو (UA-MEMO) تحت شرایط مشابه مقایسه شد. SBSE با پوشش SWNTs که اولین کار انجام شده در این زمینه است، توانست بیشترین میزان آنالیت را از محلول نمونه استخراج کند.

واژگان کلیدی: استخراج جذبی میله چرخان، نانو لوله کربنی تک دیواره، نیتروزو دی فنیل آمین، سل-ژل و کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه

۱- نانو ذرات ۱

۱-۱- روش های تولید نانوذرات ۳

۱-۲- نانو لوله های کربنی **۴**

۱-۲-۱- روش های تولید نانو لوله ها ۶

۱-۲-۲- خواص و کاربردهای نانو لوله های کربنی ۶

۱-۲-۳- خصوصیات جذب سطحی نانو لوله های کربنی ۸

۱-۲-۳-۱- همکاری موقعیت های جذب سطحی شونده ۸

۱-۲-۳-۲- ناخالصی های موجود در نانو لوله های کربنی ۱۰

۱-۲-۳-۳- گروه های عاملی روی سطح نانو لوله ها ۱۱

۱-۲-۴- نانو لوله های کربنی به عنوان جاذب در شیمی تجزیه ۱۱

۱-۳- استخراج جذبی **۱۲**

۱-۳-۱- استخراج فاز جامد (SPE) ۱۳

۱-۳-۲- ریز استخراج با فاز جامد (SPME) ۱۴

۱-۳-۳- استخراج جذبی میله چرخان (SBSE) ۱۷

۱-۳-۳-۱- تئوری میله چرخان ۲۰

۱-۳-۳-۲- دو دیدگاه در خصوص جذب سطحی مولکول های آلی روی نانو لوله های کربنی ۲۳

۱-۳-۳-۳- مکانیسم های جذب سطحی مولکول های آلی روی CNTs ۲۴

۱-۳-۳-۴- عوامل موثر در جذب سطحی مولکول های آلی روی CNTs ۲۶

۱-۳-۳-۵- مقایسه مکانیسم جذب سطحی روی CNTs و جامد های متخلخل ۲۷

۱-۳-۳-۶- محدودیت SBSE و روش های رفع آن ۲۹

۱-۴- فرآیند سل-ژل **۳۱**

۱-۴-۱- پارامتر های موثر در فرآیند سل-ژل ۳۵

۱-۴-۱- ۱- اثر نوع پیش ماده در فرآیند سل-ژل ۳۵
۱-۴-۱- ۲- اثر نوع کاتالیست مورد استفاده در فرآیند سل-ژل ۳۶
۱-۵- روش های نشاندن پوشش های مشتق شده از سل-ژل روی بستر ۳۷
۱-۶- نیتروزو دی فنیل آمین (NDPhA) ۳۹
۱-۶-۱- روش اندازه گیری NDPhA ۴۱

فصل دوم: تجربی

۲-۱- مواد ۴۵
۲-۲- دستگاه ها ۴۶
۲-۲-۱- کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) ۴۶
۲-۲-۲- طیف بینی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) ۴۶
۲-۲-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FE-SEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ۴۷
۲-۲-۴- تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA) ۴۷
۲-۲-۵- کروماتوگرافی گازی و قطعه واجذب گرمایی (TD-GC) ۴۸
۲-۲-۶- سایر موارد ۴۸
۲-۳- روش ساخت میله چرخان ۴۹
۲-۳-۱- ساخت و آماده سازی پوشش شیشه ای روی میله آهنی ۴۹
۲-۳-۲- عامل دار کردن نانو لوله کربنی تک دیواره ۴۹
۲-۳-۳- نحوه ایجاد پوشش به روش سل-ژل بر روی میله شیشه ای ۵۰
۲-۴- ارزیابی میله چرخان ساخته شده در استخراج ۵۵
۲-۴-۱- بهینه سازی عوامل موثر در فرآیند استخراج توسط SBSE ۵۶
۲-۴-۱-۱- اثر حلال واجذب ۵۶
۲-۴-۱-۲- اثر زمان واجذب ۵۷
۲-۴-۱-۳- اثر زمان جذب ۵۷
۲-۴-۱-۴- اثر دمای جذب ۵۷

۲-۴-۱-۵- اثر افزایش اصلاح کننده آلی و معدنی..... ۵۸

۲-۵- ارزیابی روش ۵۸

۲-۵-۱- بررسی دقت و صحت روش..... ۶۰

۲-۵-۲- بررسی اثر حافظه..... ۶۱

۲-۵-۳- بررسی طول عمر پوشش..... ۶۲

۲-۵-۴- آنالیز نمونه های حقیقی..... ۶۲

۲-۵-۵- مقایسه کارایی استخراج NDPhA به روش SBSE با سه پوشش متفاوت..... ۶۳

فصل سوم: نتایج و بحث

۳-۱- ایجاد پوشش نانولوله های کربنی تک دیواره روی میله چرخان..... ۶۵

۳-۱-۱- عامل دار کردن نانو لوله های کربنی..... ۶۵

۳-۱-۲- نحوه ایجاد پوشش به روش سل-ژل بر روی میله شیشه ای..... ۶۷

۳-۱-۳- شرایط آماده سازی میله های چرخان ساخته شده..... ۷۳

۳-۲- ارزیابی میله چرخان تهیه شده..... ۷۴

۳-۲-۱- بررسی ساختار پوشش میله چرخان در شرایط بهینه با طیف بینی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)..... ۷۴

۳-۲-۲- بررسی سطح پوشش با SEM..... ۷۶

۳-۲-۳- بررسی سطح پوشش با AFM..... ۷۷

۳-۲-۴- بررسی پایداری پوشش با TGA..... ۷۹

۳-۳- ارزیابی کارایی میله های چرخان ساخته شده در استخراج..... ۸۰

۳-۳-۱- اثر حلال واجذب..... ۸۱

۳-۳-۲- اثر زمان واجذب..... ۸۲

۳-۳-۳- اثر زمان جذب..... ۸۵

۳-۳-۴- اثر دمای جذب..... ۸۶

۳-۳-۵- اثر افزایش اصلاح کننده آلی و معدنی..... ۸۸

۳-۴- اعتبار سنجی روش SBSE برای آنالیز NDPhA ۹۰

۳-۴-۱- ارزیابی روش ۹۰

۳-۴-۲- بررسی دقت و صحت روش ۹۲

۳-۴-۳- بررسی اثر حافظه ۹۴

۳-۴-۴- بررسی طول عمر پوشش ۹۶

۳-۴-۵- آنالیز نمونه های حقیقی ۹۹

۳-۴-۶- مقایسه کارایی استخراج NDPhA به روش SBSE با سه پوشش متفاوت ۱۰۱

نتیجه گیری ۱۰۴

مراجع ۱۰۵

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱- نمایش ساختار الف) نانو لوله کربنی تک دیواره و ب) نانو لوله کربنی چند دیواره. ۵

شکل ۱-۲- موقعیت های جذب سطحی مختلف روی یک دسته نانو لوله. الف) موقعیت داخلی، ب) کانال درون شبکه ای، ج) کانال خارجی و د) سطح بیرونی. ۱۰

شکل ۱-۳- نمایش قطعه واجذب گرمایی تجاری برای واجذب گرمایی (TD). ۱۹

شکل ۱-۴- ویال تجاری ساخت شرکت Gerstel برای واجذب مایع (LD). ۱۹

شکل ۱-۵- منحنی بازیافت به عنوان تابعی از ثابت تقسیم اکتانول- آب بر نسبت فاز ($K_{O/W}/\beta$). ۲۲

شکل ۱-۶- مکانیسم جذب سطحی تعدادی ترکیبات آروماتیک روی CNTs اکسید شده. ۲۵

شکل ۱-۷- تاثیر گروه های عاملی روی CNTs بر خصوصیات جذب سطحی. ۲۷

شکل ۱-۸- الف) شمایی از جاذب متخلخل و فرآیند نفوذ درون حفره ها در مکانیسم جذب سطحی و ب) جذب آنالیت روی CNTs با مکانیسم جذب سطحی. ۲۸

شکل ۱-۹- تاثیر نوع کاتالیست به کار رفته در ساختار ژل در فرآیند سل-ژل. ۳۷

شکل ۳-۱- فرآیند عامل دار شدن سطح SWNTs با گروه های هیدروکسیل. ۶۶

شکل ۳-۲- بررسی و مقایسه طیف FT-IR نانو لوله کربنی خام و عامل دار شده. ۶۶

شکل ۳-۳- مراحل تشکیل پوشش SWNTs روی میله شیشه ای به روش سل-ژل. ۶۸

شکل ۳-۴- کروماتوگرام GC حاصل از بخارات خارج شده از میله چرخان در طی فرآیند آماده سازی گرمایی. ۷۴

شکل ۳-۵- بررسی و مقایسه طیف FT-IR نانو لوله کربنی عامل دار شده و پوشش تهیه شده. ۷۵

شکل ۳-۶- الف) عکس های SEM گرفته شده از سطح میله چرخان تهیه شده در بزرگ نمایی های متفاوت و ب) عکسهای SEM به دست آمده از برش عرضی میله چرخان در بزرگ نمایی متفاوت... ۷۶

شکل ۳-۷- عکس AFM از میله چرخان تهیه شده. ۷۸

شکل ۳-۸- ترموگرام پوشش SWNTs تهیه شده روی میله چرخان. ۸۰

شکل ۳-۹-کروماتوگرام های حاصل از بررسی نوع حلال واجذب برای استخراج NDPhA با غلظت ۰/۰۰۱ $ng\ mL^{-1}$ از آب. ۸۳

شکل ۳-۱۰-کروماتوگرام های حاصل از بررسی زمان واجذب برای استخراج NDPhA با غلظت $ng\ mL^{-1}$ ۰/۰۰۱ از آب..... ۸۴

شکل ۳-۱۱- منحنی مساحت سطح زیر پیک محلول $ng\ mL^{-1}$ ۰/۰۰۱ از NDPhA نسبت به زمان جذب..... ۸۶

شکل ۳-۱۲- منحنی مساحت سطح زیر پیک محلول $ng\ mL^{-1}$ ۰/۰۰۱ از NDPhA نسبت به دمای جذب..... ۸۷

شکل ۳-۱۳- اثر افزایش متانول بر بازده استخراج NDPhA با استفاده از میله چرخان ساخته شد.. ۸۸

شکل ۳-۱۴- اثر افزایش نمک بر بازده استخراج NDPhA با استفاده از میله چرخان ساخته شده. ۸۹

شکل ۳-۱۵- منحنی کالیبراسیون بر اساس متوسط سطح زیر پیک NDPhA استخراج شده به روش SBSE..... ۹۱

شکل ۳-۱۶- کروماتوگرام NDPhA مربوط به محلول استاندارد $ng\ mL^{-1}$ ۶۰۰ استخراج شده با میله چرخان در شرایط بهینه جذب و واجذب..... ۹۵

شکل ۳-۱۷- کروماتوگرام NDPhA مربوط به بررسی اثر حافظه در میله چرخان بعد از استخراج محلول استاندارد $ng\ mL^{-1}$ ۶۰۰..... ۹۵

شکل ۳-۱۸- بررسی تغییرات مساحت سطح زیر پیک در استخراج محلولی از NDPhA با غلظت $ng\ mL^{-1}$ ۲۵۰ به تعداد استخراج ها در بررسی های مربوط به طول عمر پوشش..... ۹۷

شکل ۳-۱۹- کروماتوگرام های به دست آمده از الف) استخراج دوم محلولی از NDPhA با غلظت $ng\ mL^{-1}$ ۲۵۰ و ب) استخراج چهلم همین نمونه با استفاده از یک میله چرخان در بررسی طول عمر میله چرخان..... ۹۸

شکل ۳-۲۰- کروماتوگرام های مربوط به استخراج محلول هایی از NDPhA با غلظت $ng\ mL^{-1}$ ۲۵۰ با میله چرخان تهیه شده در الف) آب آشامیدنی شهر تهران، ب) آب رودخانه تجن ساری و ج) آب دریای خزر..... ۱۰۰

شکل ۳-۲۱- کروماتوگرام های استخراج محلول هایی با غلظت $ng\ mL^{-1}$ ۶۰۰ از NDPhA با استفاده از الف) SBSE-PA-EG، ب) SBSE-UA-MEMO و ج) SBSE-SWNTs..... ۱۰۲

فهرست جداول

عنوان **صفحه**

جدول ۱-۱- خصوصیات فیزیکی NDPhA..... ۴۱

جدول ۱-۲- روش های تجزیه ای برای اندازه گیری NDPhA از محیط های گوناگون..... ۴۴

جدول ۲-۱- مقدار اجزاء استفاده شده در فرآیند ایجاد پوشش به روش سل-ژل در سری اول جهت بررسی تاثیر مقدار SWNTs-OH..... ۵۱

جدول ۲-۲- مقدار اجزاء استفاده شده در فرآیند ایجاد پوشش به روش سل-ژل در سری دوم جهت بررسی تاثیر مقدار حلال..... ۵۲

جدول ۲-۳- مقدار اجزاء استفاده شده در فرآیند ایجاد پوشش به روش سل-ژل در سری سوم جهت بررسی تاثیر مقدار آب..... ۵۳

جدول ۲-۴- مقدار اجزاء استفاده شده در فرآیند ایجاد پوشش به روش سل-ژل در سری چهارم جهت بررسی تاثیر مقدار پیش ماده..... ۵۴

جدول ۳-۱- خلاصه مراحل بهینه سازی و تاثیر مقدار ترکیبات مختلف موثر در فرآیند تهیه پوشش به روش سل-ژل..... ۷۰

جدول ۳-۲- نتایج ارزیابی روش SBSE-SWNTs برای استخراج NDPhA از آب..... ۹۱

جدول ۳-۳- دقت و صحت روش SBSE (SWNTs)/HPLC-UV به کار رفته برای استخراج NDPhA از آب..... ۹۳

جدول ۳-۴- بررسی دقت و صحت در استخراج NDPhA از آب با استفاده از دو میله چرخان تهیه شده..... ۹۳

جدول ۳-۵- ارزیابی روش استخراج NDPhA در نمونه های حقیقی..... ۱۰۰

جدول۳-۶- مقایسه داده های تجزیه ای به دست آمده از سه پوشش متفاوت در استخراج NDPhA ۱۰۳

فصل اول: مقدمه

۱- نانو ذرات

نانو متر یکی از ریز ترین واحد های طول است که بشر امروزه به کمک میکروسکوپ های پیشرفته قادر به مشاهده و اندازه گیری آن است. فناوری نانو[1] بهره برداری از ویژگی های فیزیکی، شیمیایی و زیستی مواد در مقیاس نانو می باشد که این مقیاس در علوم و صنایع مختلف متفاوت است. به هر حال مواد با اندازه های کمتر از ۱۰۰ نانو متر در این تعریف قرار می گیرند. نانوذرات از زمان‌های بسیار دور مورد استفاده قرار می‌گرفتند. شاید اولین استفاده آن ها در لعاب‌های چینی سلسله‌های ابتدایی چین بوده است. در یک جام رومی موسوم به جام لیکرگوس از نانوذرات طلا استفاد شده است تا رنگ‌های متفاوتی از جام برحسب نحوهٔ تابش نور (از جلو یا عقب) پدید آید. البته علت چنین اثراتی برای سازندگان آن ها ناشناخته بوده است.

یافته های اخیر نشان می دهد اگر ذرات یک ماده خاص در حد چند نانو متر کوچک شوند، این ذرات ویژگی های متفاوتی با ذرات بزرگ اولیه خواهند داشت که از آن جمله می توان به افزایش نسبت مساحت سطح به حجم (افزایش فعالیت های شیمیایی و بیولوژیکی)، انحلال پذیری و فعالیت بیشتر و تاثیر شکل بر خاصیت ذره اشاره نمود. این امر سبب شده است که مقیاس نانو بیش از سایر مقیاس ها مورد توجه قرار گیرد [۱ و ۲]. افزایش نسبت مساحت سطح به حجم که به تدریج با کاهش اندازه ذره رخ می‌دهد، باعث غلبه یافتن رفتار اتم‌های واقع در سطح ذره به رفتار اتم‌های درونی می‌شود. این پدیده بر خصوصیات ذره در حالت انزوا و بر برهمکنش آن با دیگر مواد اثر می‌گذارد. مساحت سطحی زیاد نانوذرات باعث

1- Nanotechnology

تعاملات زیاد بین مواد مخلوط شده در نانوکامپوزیت‌ها می‌شود و خواص ویژه‌ای هم چون افزایش استحکام، افزایش مقاومت حرارتی یا شیمیایی را موجب می‌شود. علاوه بر این، کوچک‌تر بودن ابعاد نانوذرات از طول موج بحرانی نور، آن ها را نامرئی و شفاف می‌نماید. این خاصیت باعث شده است تا نانوذرات برای مصارفی چون بسته‌بندی، مواد آرایشی و روکش‌ها مناسب باشند. یکی دیگر از مصارف مهم نانو مواد در علوم کشاورزی و در کود های شیمیایی می باشد که نقش اساسی در افزایش محصولات کشاورزی دارد. مصرف بیش از حد کود های شیمیایی نیتروژنه و فسفره، منابع آبی جهان را مورد تاثیر قرار داده و منجر به بروز فرآیند مردابی شدن در اکوسیستم های آبی و آلودگی آب آشامیدنی شده است. با به کارگیری نانوکودها به عنوان جایگزین کودهای مرسوم، عناصر غذایی کود به تدریج و به صورت کنترل شده در خاک آزاد می شوند و از بروز مشکلات ذکر شده جلوگیری می شود [۳]. همچنین نانو لوله های کربنی ویژگی های جذبی بسیار خوبی دارند. بررسی های انجام شده نشان می دهد که نانو لوله های کربنی به طور موثری می تواند آلوده کننده ها با مقادیر بسیار کم را از محیط های آبی و هوا حذف نماید. همچنین قادر به جذب مولکول های کوچک نظیر اکسیژن، هیدروژن و متان می باشند. مساحت سطح برای نانو لوله های کربنی، در دامنه ی بین ۱۵۰ تا ۱۵۰۰ $m^2 g^{-1}$ گزارش شده است که این یکی از ویژگی های مطلوب برای یک جاذب خوب می باشد. هنگامی که مواد به مقیاس نانو تبدیل می شوند در اثر تغییراتی که درخواص شیمیایی، بیولوژیکی و فعالیت های کاتالیتکی آن ها ایجاد می شود می توانند سمی و خطرناک نیز باشند. همچنین، اندازه کوچک نانومواد باعث می شود تا این مواد بتوانند بر سدهای دفاعی بدن فائق آمده و وارد سلول گردند. به بیان دیگر در مقابل اثرات مفید باید به مضرات احتمالی آن ها نیز توجه کرد.

۱-۱- روش های تولید نانوذرات

برای تولید نانوذرات روش‌های بسیار متنوعی وجود دارد. این روش‌ها اساساً به سه گروه تقسیم می‌شوند: چگالش از یک بخار، سنتز شیمیایی و فرآیندهای حالت جامد نظیر آسیاب کردن.

روش چگالش بخار شامل تبخیر یک فلز جامد و سپس چگالش سریع آن برای تشکیل خوشه‌های نانومتری است که به صورت پودر ته‌نشین می‌شوند. از این روش برای ایجاد نانوذرات سرامیکی فلزی و اکسید فلزی استفاده می‌شود.

استفاده از روش سنتز شیمیایی، شامل رشد نانوذرات در یک واسطه ی مایع حاوی انواع واکنشگرهاست. روش سل-ژل[1] نمونه ی چنین روشی است. در روش‌های شیمیایی، اندازه نهایی ذره را می‌توان یا با توقف فرآیند در هنگامی که اندازه مطلوب به دست آمد، یا با انتخاب مواد شیمیایی تشکیل‌دهنده ذرات پایدار کنترل نمود. این روش‌ها معمولاً کم هزینه و پر حجم هستند.

از روش آسیاب یا پودر کردن می‌توان برای ایجاد نانوذرات استفاده نمود. از این روش می‌توان برای تولید نانوذراتی استفاده نمود که در دو روش قبلی به آسانی تولید نمی‌شوند.

نانوذرات در حال حاضر از طیف وسیعی از مواد ساخته می‌شوند؛ تعدادی از معمول‌ترین آن ها نانوذرات سرامیکی (که سرامیک‌های اکسید فلزی- نظیر اکسیدهای تیتانیوم از معروف ترین آن ها می باشد)، نانو ذرات نقره و نانو لوله های کربنی می باشند. از آن جایی که در این

1- sol-gel

تحقیق از نانو لوله های کربنی استفاده شده است در ادامه تنها در مورد این مواد بحث خواهد شد.

۱-۲- نانو لوله های کربنی[۱]

در بیشتر کتاب ها و مقالات، کشف نانو لوله های کربنی را به لیجیما[۲] در سال ۱۹۹۱ نسبت می دهند. در حالی که در سال ۱۹۵۲ دو دانشمند روسی به نام های لوکیانوویچ[۳] و رودوشکوویچ[۴] توانستند یک تصویر آشکار از لوله هایی با قطر ۵۰ نانومتر را چاپ نمایند که این لوله ها از کربن ساخته شده بودند. این کشف به طورکلی مخفی نگه داشته شد و تنها در مجله ی روسی شیمی فیزیک و به زبان روسی چاپ گردید. در واقع این زمان مصادف با جنگ سرد بود و محققان غربی برای دست یابی به این اطلاعات، محدودیت های زیادی داشتند. با اختراع میکروسکوپ الکترونی عبوری[۵] (TEM) مشاهده این ساختارها امکان پذیر گردید و منجر به گزارش آن ها در سال ۱۹۹۱ شد [۴].

در نانولوله های کربنی، اتم های کربن در ساختاری استوانه ای آرایش یافته اند. یعنی یک لوله ی توخالی که جنس دیواره اش از اتم های کربن است. آرایش اتم های کربن در دیواره ی این ساختار استوانه ای، دقیقاً مشابه آرایش کربن در صفحات گرافیت است. در گرافیت، شش ضلعی های منظم کربنی در کنار یکدیگر صفحات گرافیت را می سازند. این صفحات کربنی بر روی یکدیگر انباشته می شوند و هر لایه از طریق پیوندهای ضعیف واندوالس به لایه

1- Carbon nanotube (CNTs)
2- Lijima
3- Lukyanovich
4- Rodushkevich
5- Transmission Electron Microscopy (TEM)