



دانشگاه یزد

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه دکتری شیمی تجزیه

عنوان:

استفاده از نانومواد و روش‌های جدید استخراج برای جداسازی و تغلیظ

مقادیر ناچیز برخی از یون‌های فلزی

استاد راهنما:

دکتر علی محمد حاجی شعبانی

استاد مشاور:

دکتر شایسته دادفر نیا

پژوهش و نگارش:

ندا باغبان

بهمن ۹۱

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم:

مهربان فرشتگانی که بخلات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربه های یکتا و زیبای زندگی من، مدیون

حضور سبز آنهاست.

خواهرانم:

که وجودشان شادی بخش و صفایشان مایه آرامش من است.

تقدیر و شکر

پاس خدای را که سخوران، در ستودن او بماند و شامندگان، شمردن نعمت‌های او ندانند و کوشندگان، حق او را گردن نتوانند. بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی‌شائبه‌ی او، زبان قاصد دست ناتوان است. اما از آنجایی که تجلیل از معلم، پاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تا این می‌گذرد و سلامت امانت‌هایی را که به دستش سپرده‌اند، تضمین؛ بر حسب وظیفه و از باب "من لم یشکر المنعم من المخلوقین لم یشکر الله عزوجل:"

از پدر و مادر عزیزم، این دو معلم بزرگوارم، که همواره بر کوتاهی و درستی من، قلم عفو کشیده و گریانه از کنار غفلت‌هایم گذشته‌اند و در تمام عرصه‌های زندگی یار و یاور بی‌چشم داشت برای من بوده‌اند؛ از استاد با کمال و شایسته؛ جناب آقای دکتر علی محمد حاجی شعبانی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از پیچ‌گلی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهبانی این رساله را بر عهده گرفتند؛ از استاد صبور و باتقوا، جناب خانم دکتر شایسته و اوفرنیا که زحمت مشاوره این رساله را مستقبل شدند که بدون مساعدت ایشان، این پروژه به نتیجه مطلوب نمی‌رسید؛ و از اساتید فرزانه و دلسوز؛ جناب آقای دکتر علی بنویدی، جناب آقای دکتر حمید رضا زارع، جناب آقای دکتر کاظم کارکش و جناب آقای دکتر سید حمید احمدی، که زحمت داوری این رساله را مستقبل شدند؛ کمال شکر و قدردانی را دارم.

باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را پاس گوید.

چیدم کلی زباغ ادب تا بروز عید

در بارگاه میر ادب پرور آورم

حیف است با سخنان گل دانش‌گنی نثار

من گل نثار مردم دانشور آورم

چکیده

در این پروژه یک روش استخراج فاز جامد برای جداسازی و تغلیظ مقادیر بسیار کم Cd(II) و Pb(II) با استفاده از نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید اصلاح‌شده با آلیزارین رد اس قبل از اندازه‌گیری این عناصر با طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای پیشنهاد شده است. تأثیر برخی از عوامل تجزیه‌ای از قبیل pH، سرعت‌های جریان نمونه و شوینده، نوع و غلظت شوینده و یون‌های مزاحم در بازیابی Cd(II) و Pb(II) توسط جاذب بررسی شده‌اند. یون‌های مورد نظر از محلول آبی در pH ۵/۵ به طور کمی بر روی میکروستون پر شده با جاذب استخراج و سپس با ۲/۰ mL محلول هیدروکلریک اسید 1 mol L^{-1} بازیابی شد. در شرایط تجربی بهینه، حد تشخیص برای Cd(II) و Pb(II) به ترتیب ۰/۱۱ و 0.30 ng mL^{-1} به دست آمد و انحراف استاندارد نسبی برای ۱۰ بار اندازه‌گیری در سطوح غلظتی 5.0 ng mL^{-1} کادمیم و 50.0 ng mL^{-1} سرب به ترتیب ۱/۹ و ۲/۱٪ بود. ضریب تغلیظ ۱۰۰ برای حجم نمونه ۲۰۰/۰ mL به دست آمد. روش پیشنهادی با موفقیت برای اندازه‌گیری Cd(II) و Pb(II) در نمونه‌های بیولوژیکی و آب به کار برده شد و صحت روش از طریق مطالعات بازیابی و تجزیه مستقل با طیف‌سنجی جذب اتمی الکتروترمال (ETAAS) بررسی گردید.

در بخش بعدی پروژه روش استخراج فاز جامد دیگری برای جداسازی و پیش‌تغلیظ جیوه (II) و متیل‌جیوه از نمونه‌های آبی توسعه داده شد. مقادیر کم جیوه معدنی (Hg^{2+}) و متیل‌جیوه (MeHg^+) روی میکروستون پر شده با ۲-مرکاپتوبنزوتیازول تثبیت شده بر روی نانولوله‌های کربنی چند دیواره جذب شد. جیوه جذب شده با ۲/۰ mL محلول هیدروکلریک اسید 3.0 mol L^{-1} شسته شد و Hg^{2+} با به کار بردن قلع (II) کلرید به عنوان کاهنده به طور مستقیم با طیف‌سنجی جذب اتمی بخار سرد (CVAAS) اندازه‌گیری شد. جیوه کل بعد از تبدیل MeHg^+ به Hg^{2+} اندازه‌گیری شد. کاتیون‌های جیوه به طور کمی از نمونه‌های آبی با ضریب تغلیظ ۱۲۵ بازیابی شد. در شرایط تجربی بهینه، نمودار معیارگیری در گستره ۵۰/۰ تا 3500.0 ng L^{-1} خطی

بود. حد تشخیص روش پیشنهادی $6/0 \text{ ng L}^{-1}$ و انحراف استاندارد نسبی برای ۱۰ بار اندازه‌گیری جیوه در سطح غلظتی $500/0 \text{ ng L}^{-1}$ ، برابر $2/8\%$ بود. روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری جیوه در نمونه‌های آب، موی انسان و ماهی به کار برده شد.

روش استخراج فاز جامدی برای جداسازی انتخابی و تغلیظ مقادیر ناچیز کادمیم با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 پوشیده شده با ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برمید (CTAB) ارائه شد. روش بر اساس جذب کادمیم به صورت CdI_4^{2-} بر روی سطح دارای بار مثبت نانوذرات Fe_3O_4 پوشیده شده با CTAB و سپس شویش کادمیم تغلیظ شده از سطح جاذب قبل از اندازه‌گیری با طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای استوار است. تأثیر عوامل تجربی از قبیل pH، مقدار سورفکتانت، غلظت یدید، حجم نمونه، نوع و حجم شوینده بر بازیابی کادمیم بررسی شد. در شرایط بهینه ضریب تغلیظ ۲۵۰ برای حجم نمونه $500/0 \text{ mL}$ به دست آمد. حد تشخیص روش $0/06 \mu\text{g L}^{-1}$ و انحراف استاندارد نسبی برای ۱۰ بار اندازه‌گیری کادمیم در سطح غلظتی $0/5$ و $5/0 \mu\text{g L}^{-1}$ به ترتیب $3/2\%$ و $1/9\%$ بود. روش پیشنهادی برای جداسازی و پیش‌تغلیظ کادمیم در نمونه‌های آب به کار برده شد. صحت روش از طریق مطالعات بازیابی و تجزیه مستقل با طیف‌سنجی جذب اتمی الکتروترمال (ETAAS) تعیین گردید.

در بخش چهارم پروژه روش ساده و حساسی برای جداسازی، تغلیظ و گونه‌شناسی آرسنیک از نمونه‌های آبی بر اساس تشکیل کمپلکس با آمونیوم دی‌اتیل دی‌تیوفسفات (DDTP) و جذب روی نانوذرات Fe_3O_4 پوشیده شده با سدیم دودسیل سولفات (SDS) توسعه داده شد. عوامل مؤثر کلیدی در استخراج از قبیل pH، غلظت عامل کی‌لیت‌دهنده و سورفکتانت، نوع و غلظت شوینده و حجم نمونه بررسی شد. در شرایط بهینه تنها As(III) بر روی جاذب استخراج می‌شود. نانوذرات حاوی یون‌های As(III) بدون سانتریفوژ یا صاف کردن با به کار بردن میدان مغناطیسی خارجی به آسانی از محلول آبی جدا شد. آرسنیک کل پس از کاهش As(V) با استفاده از KI و آسکوربیک اسید به As(III) استخراج و اندازه‌گیری شد. سپس غلظت As(V) از اختلاف غلظت آرسنیک کل

و As(III) تعیین گردید. در شرایط بهینه، حد تشخیص روش $3/0 \text{ ng L}^{-1}$ به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای ۱۰ بار اندازه‌گیری As(III) در سطح غلظتی $100/0 \text{ ng L}^{-1}$ ، $1/7\%$ بود. ضریب تغلیظ ۴۰۰ برای حجم نمونه $400/0 \text{ mL}$ به دست آمد. روش پیشنهادی با موفقیت برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز گونه‌های آرسنیک در نمونه‌های آب و آرسنیک کل در کوکا، آب سیب و آب انگور به کار برده شد.

روش ساده و مناسبی بر اساس استخراج نقطه ابری برای جداسازی و پیش‌تغلیظ مس پیشنهاد شد. استخراج در حضور ۲- [۲-مرکاپتوفنیل‌ایمینو)متیل] فنول (MPMP) به عنوان عامل کی‌لیت‌دهنده و تریتون X-۱۱۴ به عنوان سورفکتانت غیر یونی انجام شد. بعد از جداسازی فازها، فاز غنی از سورفکتانت حاوی کمپلکس با محلول $1/0 \text{ mol L}^{-1}$ نیتریک اسید در متانول رقیق شد و غلظت مس با سیستم تزریق در جریان طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. در شرایط بهینه ضریب افزایشی ۸۱ برای $25/0 \text{ mL}$ محلول نمونه به دست آمد. نمودار معیارگیری در گستره $1/0-150/0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ خطی بود. انحراف استاندارد نسبی برای ۱۰ بار اندازه‌گیری مس در سطح غلظتی $80/0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ، $1/8\%$ بود و حد تشخیص روش پیشنهادی $0/15 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ بود. صحت روش از طریق اندازه‌گیری مس در نمونه‌های استاندارد و مطالعات بازیابی تأیید شد. روش پیشنهادی با موفقیت برای اندازه‌گیری مس در نمونه‌های آب و آرد برنج به کار برده شد.

در بخش انتهایی پروژه یک سیستم بر خط استخراج نقطه ابری جفت شده با FAAS برای استخراج، تغلیظ و گونه‌شناسی آهن در نمونه‌های آبی طراحی شد. این روش بر اساس تشکیل کمپلکس Fe(III) با N-بنزوئیل-N-فنیل‌هیدروکسیل‌آمین (BPHA) در $\text{pH} \sim 2/5$ و استخراج آن با سورفکتانت غیر یونی تریتون X-۱۱۴ استوار است. محلول میسلی در دمای 50°C حرارت داده شد و از روی ستون حاوی نانوذرات SiO_2 که به عنوان صافی برای نگهداشتن فاز غنی از سورفکتانت حاوی گونه مورد نظر عمل می‌کند، عبور داده شد. سپس فاز غنی از سورفکتانت با $300 \text{ } \mu\text{L}$ محلول $1/0 \text{ mol L}^{-1}$ نیتریک اسید در اتانول شسته و به طور مستقیم به مه‌پاش FAAS

منتقل شد. آهن کل بعد از اکسیداسیون Fe(II) به Fe(III) توسط H_2O_2 در محلول اسیدی اندازه‌گیری شد. ضریب تغلیظ ۱۶۷ برای حجم ۵۰/۰ mL محلول نمونه به دست آمد و حد تشخیص $1/1 \text{ ng mL}^{-1}$ بود. انحراف استاندارد نسبی برای ۱۰ بار اندازه‌گیری آهن در سطح غلظتی $10/0 \text{ ng mL}^{-1}$ ، ۱/۹٪ بود. روش پیشنهادی با موفقیت برای اندازه‌گیری گونه‌های آهن در نمونه‌های آب به کار برده شد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مروری بر روش‌های استخراج فاز جامد و نقطه ابری
۲	۱-۱ استخراج فاز جامد
۵	۱-۱-۱ جاذب‌های مورد استفاده در استخراج فاز جامد
۲۸	۲-۱-۱ مروری بر روش‌های استخراج فاز جامد کادمیم، سرب، جیوه و آرسنیک
۲۸	۱-۲-۱-۱ کادمیم
۳۵	۲-۲-۱-۱ سرب
۳۸	۳-۲-۱-۱ جیوه
۴۴	۴-۲-۱-۱ آرسنیک
۴۷	۲-۱ استخراج نقطه ابری
۵۱	۱-۲-۱ خصوصیات سورفکتانت‌ها و تشکیل محیط میسلی
۵۳	۲-۲-۱ جدایی فاز در سیستم‌های میسلی
۵۶	۳-۲-۱ استخراج نقطه ابری به روش تجزیه تزریق در جریان پیوسته (FIA)
۵۸	۴-۲-۱ کاربرد استخراج نقطه ابری در تجزیه عناصر مس و آهن
۵۸	۱-۴-۲-۱ مس
۶۰	۲-۴-۲-۱ آهن
	فصل دوم: اندازه‌گیری کادمیم و سرب با طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای
	بعد از جداسازی و تغلیظ با استفاده از نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید
۶۷	اصلاح‌شده با آلزارین رد اس
۶۸	۱-۲ هدف تحقیق
۶۹	۲-۲ بخش تجربی

- ۶۹ ۱-۲-۲ دستگاه‌های مورد استفاده
- ۶۹ ۲-۲-۲ مواد و محلول‌های مورد استفاده
- ۷۰ ۳-۲-۲ تهیه جاذب نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید پوشیده شده با آلزارین رد اس
- ۷۰ ۴-۲-۲ روش تهیه میکروستون
- ۷۱ ۵-۲-۲ آماده‌سازی نمونه‌های حقیقی
- ۷۱ ۶-۲-۲ روش پیشنهادی
- ۷۲ ۳-۲ نتایج و بحث
- ۷۶ ۱-۳-۲ اثر pH محلول نمونه
- ۷۶ ۲-۳-۲ اثر نوع، غلظت و حجم شوینده
- ۸۱ ۳-۳-۲ اثر سرعت عبور محلول نمونه
- ۸۱ ۴-۳-۲ اثر سرعت عبور محلول شوینده
- ۸۴ ۵-۳-۲ اثر حجم نمونه
- ۸۴ ۶-۳-۲ اثر مزاحمت
- ۸۴ ۷-۳-۲ ظرفیت جاذب
- ۸۷ ۸-۳-۲ عملکرد تجزیه‌ای سیستم
- ۹۱ ۹-۳-۲ ارزیابی صحت و کاربرد روش برای نمونه‌های حقیقی
- ۹۵ ۴-۲ نتیجه‌گیری

فصل سوم: کاربرد نانولوله‌های کربنی اصلاح‌شده با ۲-مرکاپتوبنزوتیازول

در جداسازی، تغلیظ و گونه‌شناسی جیوه قبل از اندازه‌گیری با جذب اتمی

- ۹۶ بخار سرد
- ۹۷ ۱-۳ هدف تحقیق
- ۹۸ ۲-۳ بخش تجربی

۹۸ ۱-۲-۳ دستگاه‌های مورد استفاده
۹۸ ۲-۲-۳ مواد شیمیایی مورد استفاده
۱۰۰ ۳-۲-۳ تهیه محلول‌های مورد استفاده
۱۰۰ ۴-۲-۳ آماده‌سازی نانولوله‌های کربنی اصلاح‌شده با MBT
۱۰۰ ۵-۲-۳ روش تهیه میکروستون
۱۰۱ ۶-۲-۳ آماده‌سازی نمونه
۱۰۱ ۱-۶-۲-۳ آماده‌سازی نمونه‌های آب
۱۰۱ ۲-۶-۲-۳ آماده‌سازی نمونه‌های مو و ماهی
۱۰۱ ۷-۲-۳ روش پیشنهادی
۱۰۲ ۳-۳ نتایج و بحث
۱۰۶ ۱-۳-۳ بهینه‌سازی با روش یکی در هر زمان
۱۰۶ ۱-۱-۳-۳ اثر pH محلول نمونه
۱۰۶ ۲-۱-۳-۳ اثر نوع، غلظت و حجم شوینده
۱۰۸ ۳-۱-۳-۳ اثر سرعت عبور محلول نمونه
۱۱۱ ۴-۱-۳-۳ اثر سرعت عبور محلول شوینده
۱۱۱ ۵-۱-۳-۳ اثر مقدار جاذب
۱۱۵ ۶-۱-۳-۳ اثر حجم محلول
۱۱۵ ۲-۳-۳ بهینه‌سازی با روش مولتی‌سیمپلکس
۱۲۰ ۳-۳-۳ ظرفیت جاذب
۱۲۰ ۴-۳-۳ بررسی توانایی جاذب در نگهداری متیل‌جیوه
۱۲۱ ۵-۳-۳ بررسی مزاحمت‌ها
۱۲۲ ۶-۳-۳ ارقام شایستگی

۳-۳-۷ کاربرد روش برای نمونه‌های حقیقی ۱۲۵

۳-۴ نتیجه‌گیری ۱۲۸

فصل چهارم: کاربرد نانوذرات مغناطیسی در جداسازی و پیش‌تغلیظ مقادیر

ناچیز کادمیم قبل از اندازه‌گیری با طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای ۱۳۰

۴-۱ هدف تحقیق ۱۳۱

۴-۲ بخش تجربی ۱۳۱

۴-۲-۱ دستگاه‌های مورد نیاز ۱۳۱

۴-۲-۲ مواد شیمیایی مورد استفاده ۱۳۲

۴-۲-۳ تهیه محلول‌های مورد استفاده ۱۳۲

۴-۲-۴ سنتز نانوذرات Fe_3O_4 ۱۳۲

۴-۲-۵ آماده‌سازی نمونه‌های حقیقی ۱۳۴

۴-۲-۶ روش پیشنهادی ۱۳۴

۴-۳ نتایج و بحث ۱۳۴

۴-۳-۱ اثر pH محلول نمونه ۱۳۶

۴-۳-۲ اثر مقدار CTAB ۱۳۶

۴-۳-۳ اثر غلظت پتاسیم یدید ۱۳۹

۴-۳-۴ اثر زمان استخراج ۱۳۹

۴-۳-۵ اثر زمان ته‌نشینی ۱۳۹

۴-۳-۶ اثر نوع، غلظت و حجم شوینده ۱۴۳

۴-۳-۷ اثر حجم محلول ۱۴۴

۴-۳-۸ ظرفیت جاذب ۱۴۵

۴-۳-۹ ارقام شایستگی روش ۱۴۵