

سنتز و کاربرد نانوذرات پلیمری قالب یونی مغناطیسی جهت استخراج و پیش تغلیظ

انتخابی یون کادمیم

حمیرا ابراهیم زاده معبود*، سعید خلیل زاده، علی اکبر اصغری نژاد، زهرا مهرانی

گروه شیمی تجزیه و آلاینده ها، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۸/۲۱ تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۱/۲۷ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۲/۳۰

چکیده

در این تحقیق ابتدا نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به روش همروسوبی سنتز شد. سپس نانوذرات قالب یونی مغناطیسی جدید به عنوان جاذب اختصاصی برای استخراج و اندازه گیری دقیق مقادیر جزئی یون کادمیم در نمونه های آب، خاک و غذا برای اولین بار مورد استفاده قرار گرفت و میزان کادمیم در این نمونه ها با دستگاه جذب اتمی شعله ای تعیین شد. برای سنتز نانوذرات قالب یونی کادمیم از مرکاپتوآمین به عنوان عامل کمپلکس دهنده استفاده شده است و پارامترهای موثر بر بازده استخراج از قبیل pH محلول، زمان جذب، میزان جاذب، نوع حلال شویشی و غلظت آن، حجم حلال شویشی و زمان واجذب مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر بهینه تعیین شد. تحت شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون در گستره $1-100 \mu\text{g L}^{-1}$ خطی بود و ضریب همبستگی برای آن 0.9981 به دست آمد. حد تشخیص برای یون کادمیم $0.3 \mu\text{g L}^{-1}$ به دست آمد و همچنین درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD%) روش برای غلظت $20 \mu\text{g L}^{-1}$ با سه تکرار پیاپی در یک روز و بین چند روز به ترتیب 3.45% و 5.63% به دست آمد بود. برای این روش، بیشترین میزان جذب پلیمر قالب یونی مغناطیسی برای یون کادمیم $66.35 \mu\text{g g}^{-1}$ بود. در نهایت نتایج رضایت بخشی برای اندازه گیری یون کادمیم در نمونه های آب، خاک و غذا با روش پیشنهادی حاصل شد.

کلمات کلیدی: نانوذرات قالب یونی مغناطیسی، جذب اتمی شعله ای، یون کادمیم، استخراج با فاز جامد.

۱- مقدمه

امروزه حضور فلزات سنگین در منابع آبی و غذایی به عنوان یک مسئله مهم برای سلامت عمومی در نظر گرفته می شود. فلزاتی که خواص سمی بالا دارند مثل کروم، مس، آهن، جیوه و کادمیم می توانند باعث ایجاد مشکل برای محیط زیست و موجودات زنده شوند. کادمیم جز ۱۳ گونه فلزی سمی مهم در لیست آژانس حفاظت محیط زیست است. حضور کادمیم در بیوسفر می تواند به محیط های طبیعی و فعالیت های انسانی نسبت داده شود. افزایش غلظت کادمیم در آب، خاک و منابع غذایی به دلیل استفاده های فراوان آن در بسیاری از شاخه های صنعت می باشد (۱).

قرار گرفتن در معرض کادمیم تاثیرات مضر بر روی قلب، شش‌ها، استخوان‌ها و مخصوصاً کلیه‌ها می‌تواند داشته باشد. پس از انباشته شدن کادمیم در کبد و کلیه، دفع آن بسیار آهسته بوده و ممکن است ۲۰-۳۰ سال طول بکشد. به دلیل سمیت آن برای انسان و حیوانات باید غلظت کادمیم در محیط زیست را تحت نظارت قرار داد (۲ و ۳).

جذب اتمی شعله‌ای یک روش ساده، ارزان و در دسترس برای آنالیز این فلز در منابع آبی و غذایی می‌باشد. به دلیل میزان ناچیز این فلز و همچنین ماتریکس پیچیده نمونه، یک مرحله آماده‌سازی نمونه برای بهبود حساسیت و دقت روش قبل از اندازه‌گیری‌های دستگاهی ضروری است (۴). استخراج با فاز جامد^۱ یک روش کارآمد برای جداسازی و پیش‌تغلیظ یون‌ها قبل از اندازه‌گیری آن‌ها می‌باشد. از مزایای این روش می‌توان به فاکتور پیش‌تغلیظ بالا، مصرف کم حلال آلی، سادگی و تمیزی فاز نهایی اشاره کرد (۵).

از جاذب‌های ساده می‌توان به کربن فعال، چیتوسان، رزین‌های پلیمری و همچنین انواع عامل‌دار شده آنها اشاره کرد. جداسازی در این جاذب‌ها بر پایه برهم‌کنش شیمیایی بین یون فلزی و سطح جاذب است، لذا گزینش‌پذیری آن‌ها بالا نیست و نمی‌توان آن‌ها را در بافت‌های پیچیده استفاده کرد (۸-۶). پلیمرهای قالب مولکولی، ترکیبات سنتزی می‌باشند و دارای نقاط شناسایی برای آنالیت موردنظر هستند که به‌صورت مصنوعی شکل گرفته‌اند. این مواد قادر به اتصال اختصاصی و اولویت‌دار به مولکول هدف در مقایسه با سایر ترکیبات دارای ساختارهای مشابه از نظر ساختاری می‌باشند. پلیمرهای قالب مولکولی از طریق پلیمریزاسیون گروه‌های عاملی مونومرها و ایجاد پیوندهای عرضی بین آن‌ها در اطراف مولکول الگو به‌وجود می‌آیند که به این ترتیب یک شبکه‌ی پلیمری سه‌بعدی با پیوندهای عرضی فراوان ایجاد می‌شود. مونومرهای مورد استفاده در ساخت این پلیمرها، با در نظر گرفتن توانایی آن‌ها در برهم‌کنش با گروه‌های عاملی آنالیت هدف، انتخاب می‌شوند. جداسازی در این جاذب‌ها نه تنها بر پایه برهم‌کنش شیمیایی بین یون فلزی و سطح جاذب است، بلکه بر اساس اندازه‌ی یون فلزی نیز است، لذا گزینش‌پذیری آن‌ها بسیار بالاتر است. پلیمرهای قالب یونی تمام ویژگی‌های پلیمرهای قالب مولکولی را داشته باشند جز این‌که به جای مولکول هدف، بین یون‌ها تمایز قائل می‌شوند و امروزه برای جداسازی و استخراج یون‌های فلزی مورد توجه محققین قرار گرفته اند (۹).

از جمله کاربردهای این روش می‌توان به تغلیظ نمونه‌های جزئی به‌کمک SPE و جداسازی انتخابی آنالیت فلزی اشاره کرد. انتظار می‌رود که این روش دارای پایداری نسبتاً زیادی باشد و با کم‌ترین هزینه و در کوتاه‌ترین زمان، تولید شود. علاوه بر این در دما و فشار بالا نیز پایدار می‌باشد. پلیمرهای قالب یونی مغناطیسی علاوه بر انتخابی بودن به‌دلیل وجود خاصیت مغناطیسی مواد به کار برده شده در آن، به راحتی جداسازی شده و دارای تخلخل‌هایی در مقیاس نانو بوده و همین امر منجر به کاهش زمان جذب و واجذب می‌شود (۱۰، ۱۱). در تحقیق ارائه شده، پلیمر قالب یونی بر پایه نانوذرات Fe_3O_4 و با استفاده از عامل

^۱Solid phase extraction (SPE)

کمپلکس دهنده مرکاپتوآمین سنتز شده است. در این بررسی، نانوذرات قالب یونی جدید بر پایه مرکاپتوآمین به عنوان یک جاذب کارآمد برای جداسازی، پیش تغلیظ و اندازه گیری کادمیم در محلول آبی مورد استفاده قرار گرفتند. این روش ساده، آسان و مقرون به صرفه می باشد و نانوذرات سنتز شده به علت نسبت سطح به حجم بالا، ظرفیت جذب بالای یون کادمیم دارا می باشند. بر اساس تحقیقات انجام شده در گزارش های قبلی، هیچ گزارشی مبنی بر استفاده از لیگاند مرکاپتوآمین برای سنتز نانوذرات قالب یونی برای تعیین انتخاب پذیر کادمیم در مقادیر جزئی در محلول های آبی ارائه نشده است.

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و استانداردها

ترکیبات آهن (III) کلرید، آهن (II) کلرید، ترکیب سیلان دار TEOS و CS₂ به عنوان واکنش دهنده ها تمامی مواد با درجه خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شدند. متانول و استون به عنوان حلال شستشو و از اتانول به عنوان حلال واکنش استفاده شد. تمامی این حلال ها از شرکت فلوکا خریداری شدند.

محلول استاندارد یون کادمیم (II) با غلظت 1000 mg L^{-1} از انحلال مقدار معینی نمک Cd(NO₃)₂ از شرکت مرک تهیه گردید و در محیط اسیدی تهیه گردید. محلول آبی نمونه با به حجم رساندن مقدار مشخصی از محلول استاندارد به کمک آب دیونیزه تهیه گردید. محلول یون های Na^+ , K^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} از انحلال مقادیر مناسب نمک های سولفات یا نیترات آن ها (ساخت کارخانه مرک) در بالن ژوژه ۱۰۰۰ میلی لیتری تهیه گردید.

تجهیزات دستگاهی

اسپکترومتر جذب اتمی شعله ای (FAAS) مدل AA-680 Shimadzu (Kyoto, Japan) مجهز به شعله ی هوا-استیلن جهت اندازه گیری جذب Cd(II) استفاده گردید اندازه گیری ها در طول موج ۲۲۸/۸ نانومتر انجام گردید. جهت شناسایی نانوذرات Fe₃O₄، Fe₃O₄ وینیل دار شده و Fe₃O₄@IIP از دستگاه های میکروسکوپی الکترونی روبشی^۱ Philips (XL-30, Philips-Almelo, The Netherlands) و دستگاه پراش اشعه ایکس^۲ مدل Philips-PW 12 C مجهز به منبع تابش Cu K α radiation استفاده شد.

¹ Scanning electron microscopy (SEM)

² X-ray diffraction (XRD)

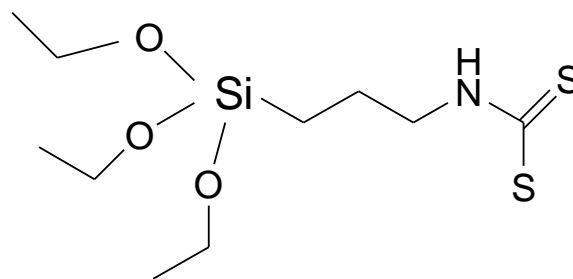
تنظیم pH محلول‌ها نیز به کمک دستگاه pH متر مدل ۸۲۷ Digital WTW Metrohm انجام شد. جهت هم‌زدن محلول‌ها، از هم‌زن مغناطیسی هایدولف^۱ مدل MR ۳۰۰۱ ساخت کشور آلمان استفاده شد. برای توزین نمونه‌ها از ترازو با دقت ۴ رقم بعد از اعشار ساخت کمپانی سارتریوس استفاده شد.

۲-۲- سنتز نانو ذرات مغناطیسی

جهت تهیه نانوذرات مغناطیسی به روش هم‌رسوبی، ۷/۲ g از نمک $FeCl_3$ و ۷/۸۴ g از $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ به ۲۵۰ mL آب یون‌زدایی شده داخل یک ظرف واکنش اضافه و مخلوط با دور ۱۰۰۰ rpm کاملاً هم‌زده شد. سپس این محلول با عبور گاز نیتروژن، اکسیژن‌زدایی شد و در حین این فرآیند هم‌زمان دمای آن به $80^{\circ}C$ رسانده شد. بعد از ۳۰ دقیقه ۲۰ mL محلول آمونیوم هیدروکسید ۲۵٪ اضافه، و به مدت ۵ min هم‌زده شد. در طول این فرآیند، دمای محلول همواره در $80^{\circ}C$ نگه‌داشته شد و گاز نیتروژن نیز برای جلوگیری از ورود اکسیژن به‌طور پیوسته داخل محلول دمیده شد. بعد از پایان واکنش، رسوب نانوذرات مغناطیسی توسط یک آهن‌ربا مغناطیسی قوی (1.4 Tesla) از محیط واکنش جدا شد و چندین مرتبه با آب یون‌زدایی شده، شسته شد و نانوذرات حاصل تحت شرایط خلاء به مدت ۶ ساعت خشک گردید.

سنتز نانو ذرات قالب یونی مغناطیسی

سیلان آمونیاکی با نسبت مولی برابر با CS_2 در شرایط رفلاکس واکنش داده شد تا مرکاپتو آمین به دست آید (شکل ۱) سپس محصول واکنش با آب و متانول شستشو گردید. به منظور تهیه محصول نهایی، ۲/۵ میلی‌مول از کادمیم نیترات با ۱ میلی‌لیتر از محلول هم‌وزنه لیگاند مرکاپتو آمین، حدود ۱ ساعت تحت هم‌زدن قرار داده شد تا تماس کامل با یکدیگر قرار گیرند. بعد از آماده سازی محلول، ۱ گرم از نانوذرات Fe_3O_4 سنتزی به همراه محصول با ۳۰ میلی‌لیتر اتانول در بالون رفلاکس ریخته شد و بعد از ۲۴ ساعت رفلاکس کامل و محصول به‌دست آمد، سپس محصول با آب و متانول شستشو داده شد تا محصول نهایی به دست آید.



شکل ۱. N-mercapto-N-(3-triethoxysilyl propyl) thiohydroxylamine

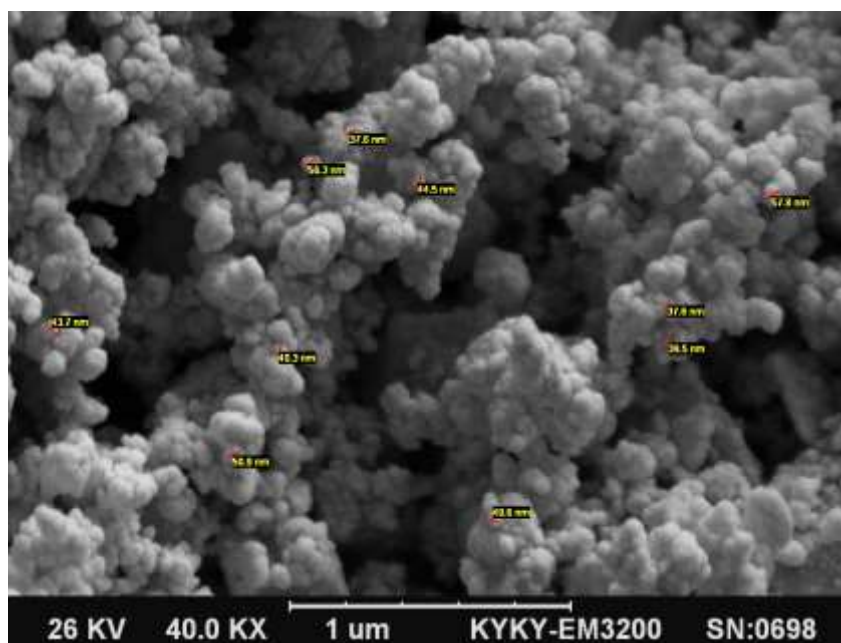
^۱ Hidolph

۲-۳- فرآیند استخراج

به منظور انجام فرآیند استخراج، ۳۰ میلی گرم از جاذب بعد از توزین به ظرف آزمایش منتقل شد و محلول آبی حاوی یون فلز با $\text{pH}=8$ و غلظت معین به آن اضافه شد. سپس محلول برای مدت ۱۵ دقیقه تحت شرایط همزدن قرار گرفته و پس از کامل شدن فرآیند جذب، جاذب توسط مگنت قوی از محلول جدا شد. واجذب یون کادمیم از سطح جاذب با استفاده از ۳ میلی لیتر از اسید نیتریک ۰/۵ مولار انجام گردید. بعد از گذشت ۲۰ دقیقه و تکمیل فرایند واجذب، محلول درون بشر توسط مگنت از جاذب جدا گردید. محلول حاصل از بازیابی به دستگاه جذب اتمی شعله‌ای تزریق شد.

۳- نتایج و بحث

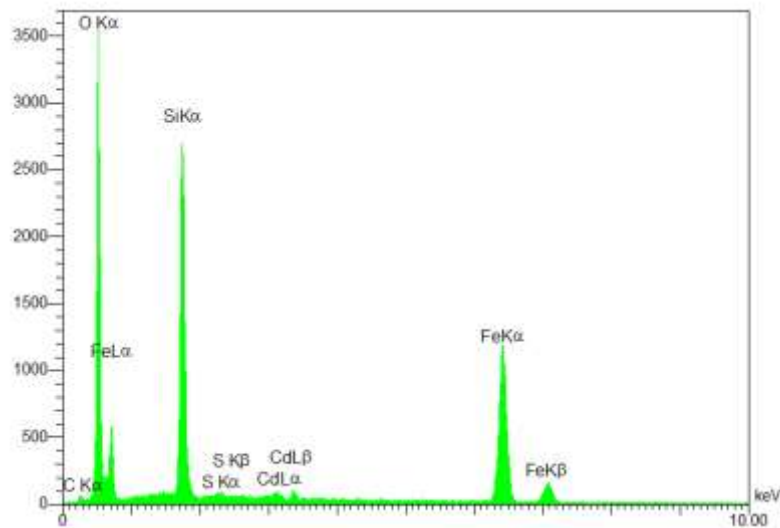
در مرحله اول نانوذرات سنتز شده جهت تعیین ریخت شناسی، شکل، تخمین اندازه در ابعاد میکرو و نانو و همچنین برای آنالیز سطح نانوذرات سنتز شده و تعیین محتوی عنصری پلیمرهای سنتز شده، مورد بررسی قرار گرفتند. برای بررسی مورفولوژی سطح و اثبات نانو بودن سایز ذرات پلیمر قالب یونی تصویر SEM این ماده تهیه شد (شکل ۲). همان طور که مشاهده می‌شود ذرات حاصل کروی بوده و سایز ذرات از ۳۷/۶ تا ۵۷/۸ نانومتر می‌باشد. علاوه بر این اندازه ذرات دارای توزیع تقریباً یکنواختی است.



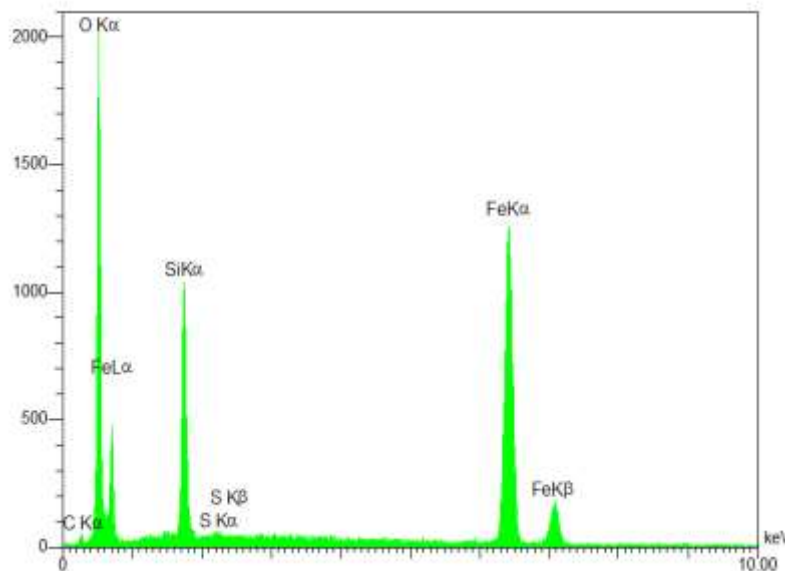
شکل ۲. تصویر SEM نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@IIP$

از تکنیک EDX برای آنالیز سطح نانوذرات سنتز شده و تعیین محتوی عنصری پلیمرهای سنتز شده، استفاده شد. آنالیز EDX پلیمر قالب یونی شسته نشده و شسته شده در شکلهای (۳. الف، ب) آورده شده است. پیکهای مربوط به C، O، Si، Fe و Cd در طیف EDX مربوط به پلیمر شسته نشده، نشان‌دهنده‌ی سنتز موفقیت‌آمیز پلیمر قالب یونی می‌باشد. به غیر از

پیک مربوط به Cd، در طیف EDX مربوط به پلیمر شسته شده، تمام پیک‌های عناصری که در طیف EDX پلیمر شسته نشده مشاهده شده بود، دیده شد که نشان دهنده‌ی خروج کامل و موفقیت‌آمیز کادمیم از ساختار پلیمر سنتز شده می‌باشد. در مرحله دوم، پارامترهای موثر بر فرآیند استخراج کادمیم از قبیل pH، مقدار جاذب، زمان جذب، نوع حلال واجذبی غلظت و حجم آن، زمان واجذب و اثر یونهای مزاحم مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر بهینه تعیین شد.



شکل ۳(الف). طیف EDX پلیمر قالب یونی $Fe_3O_4@IIP$ قبل از شستشو (حذف کادمیم)

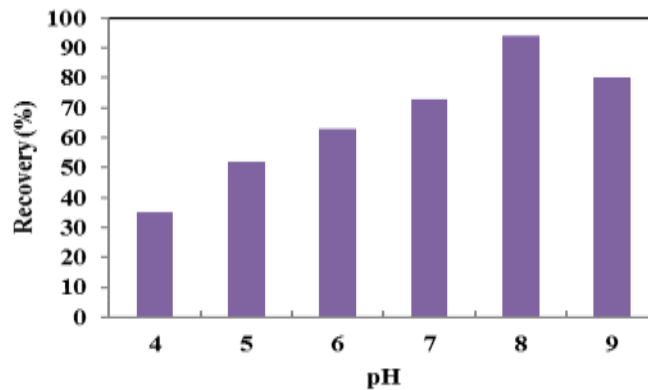


شکل ۳(ب). طیف EDX پلیمر قالب یونی $Fe_3O_4@IIP$ بعد از شستشو (حذف کادمیم)

۳-۱- بررسی اثر pH

جهت تعیین pH بهینه فاز آبی، اثر pH های مختلف این فاز روی راندمان استخراج در محدوده ۴ تا ۹ بررسی شد (شکل ۴). با افزایش pH نمونه از ۴ تا مقدار ۸ بازدهی استخراج افزایش یافت که دلیل آن این است که در pH های بالاتر هترواتم‌های

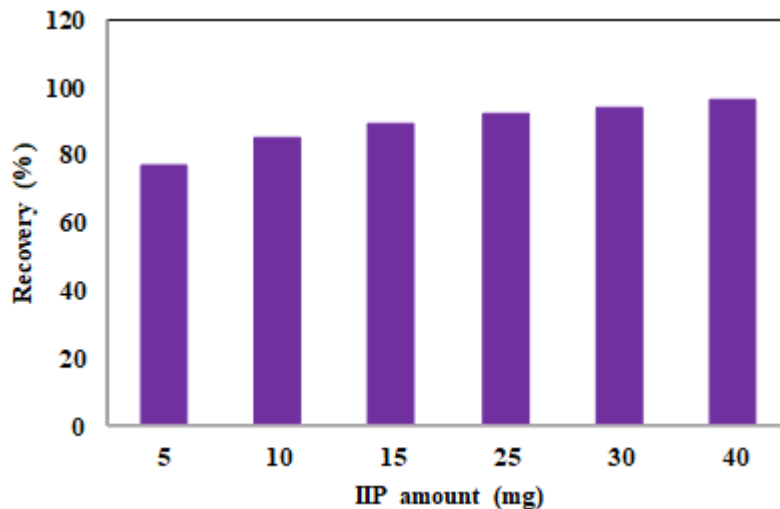
نیتروژن و گوگرد اتم های هیدروژن خود را از دست می دهند. دلیل کاهش راندمان استخراج را در pH برابر با ۹ را می توان به K_{sp} کادمیم که برابر با $10^{-14} \times 2/5$ است و تشکیل هیدروکسید نامحلول یون فلزی در pH های بالاتر از ۹/۳ نسبت داد. بدین ترتیب pH برابر با ۸ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.



شکل ۴. اثر pH نمونه بر بازدهی استخراج (حجم محلول ۱۰۰ میلی لیتر، مقدار اسپایک شده ۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر)

۳-۲- بررسی میزان جاذب

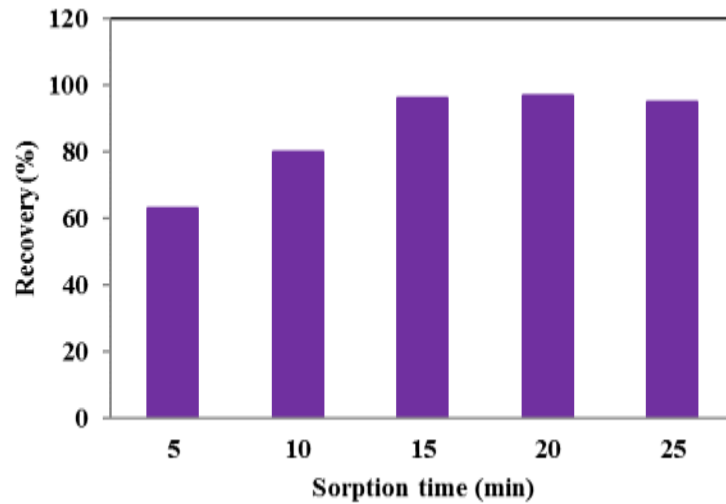
به منظور مطالعه اثر مقدار جاذب روی راندمان استخراج مقادیری بین ۱۰ تا ۴۰ میلی گرم از جاذب در فرآیند جذب استفاده شد و ۳۰ میلی گرم به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد (شکل ۵). نانوجاذب ها دارای نسبت سطح به حجم بالایی بوده و سطح ویژه بالایی دارند لذا مقادیر کمتری از این آن ها در مقایسه با جاذب های معمول در یک فرآیند استخراجی نیاز است.



شکل ۵. اثر مقدار جاذب بر بازدهی استخراج (حجم محلول ۱۰۰ میلی لیتر، مقدار اسپایک شده ۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر، pH محلول ۸)

۳-۳- بررسی زمان جذب

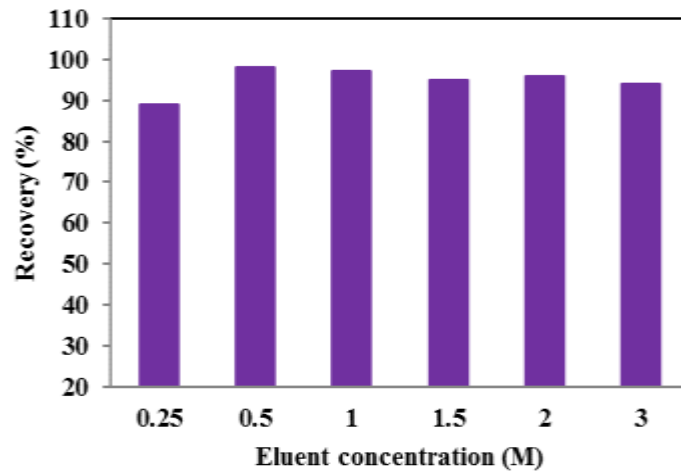
جهت بررسی اثر زمان جذب روی راندمان استخراج زمان‌های ۵ تا ۲۵ دقیقه بررسی شد و زمان ۱۵ دقیقه به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد (شکل ۶). به دلیل نانو ساختار بودن جاذب مورد نظر سینتیک جذب کادمیم به درون حفرات پلیمر سریع بوده و استخراج با سرعت بالایی انجام می‌پذیرد.



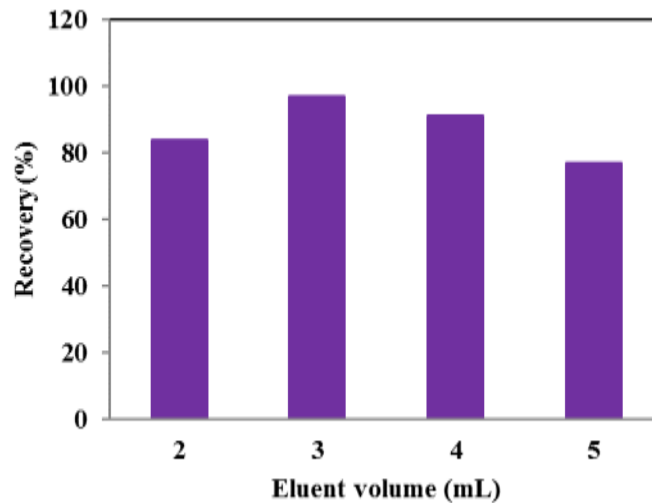
شکل ۶: اثر زمان جذب بر بازدهی استخراج (حجم محلول ۱۰۰ میلی لیتر، مقدار اسپایک شده ۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر، pH محلول ۸، وزن جاذب ۳۰ میلی گرم)

۳-۴- بررسی نوع و غلظت و حجم حلال شویشی

به منظور تعیین حلال شستشو سه حلال سولفوریک اسید، نیتریک اسید و کلریدریک اسید مورد بررسی قرار گرفتند که نیتریک اسید بالاترین بازده را از خود نشان داد. برای تعیین غلظت این حلال، غلظت‌های نیم تا سه مولار از نیتریک اسید مورد بررسی قرار گرفت و غلظت نیم مولار به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. به منظور تعیین حجم حلال واجدبی، حجم‌های ۲ تا ۵ میلی لیتر از نیتریک اسید مورد بررسی قرار گرفت و حجم ۳ میلی لیتر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد (شکل ۷. الف و ب).



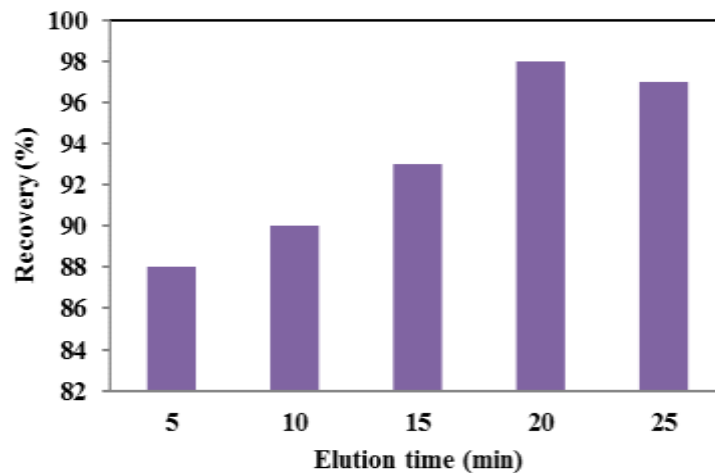
شکل ۷ (الف). اثر غلظت حلال شویش (اسید نیتریک) بر بازدهی استخراج (حجم محلول ۱۰۰ میلی لیتر، مقدار اسپایک شده ۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر، pH محلول ۸، وزن جاذب ۳۰ میلی گرم، زمان جذب ۱۵ دقیقه)



شکل ۷ (ب). اثر حجم اسید نیتریک بر بازدهی استخراج (حجم محلول ۱۰۰ میلی لیتر، مقدار اسپایک شده ۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر، pH محلول ۸، وزن جاذب ۳۰ میلی گرم، زمان جذب ۱۵ دقیقه و غلظت اسید نیتریک ۰.۵ مولار)

۳-۵- بررسی زمان واجذب

برای این منظور زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه مورد بررسی قرارگرفت و زمان ۲۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد (شکل ۸). کاهش مشاهده شد برای زمان ۲۵ دقیقه را می توان به جذب سطحی مجدد یون های کادمیم در مکان های فعال پلیمر قالب یونی نسبت داد.



شکل ۸. اثر زمان شویش بر بازدهی استخراج (حجم محلول ۱۰۰ میلی لیتر، مقدار اسپایک شده ۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر، pH محلول ۸، وزن جاذب ۳۰ میلی گرم، زمان جذب ۱۵ دقیقه و غلظت اسید نیتریک ۰،۵ مولار و حجم آن ۳ میلی لیتر)

۳-۶- تعیین حجم شکست

جهت تعیین حجم شکست نمونه‌های آبی با حجم‌های ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ میلی‌لیتر که در هر کدام از آنها ۰/۰۱ میلی‌گرم یون کادمیم وجود دارد در تماس با ۳۰ میلی گرم جاذب قرار گرفتند در حالی که شرایط بهینه رعایت شده بود. بعد از عمل جذب برای خارج کردن یونهای کادمیم از بستر از نیتریک اسید ۰/۵ مولار در شرایط بهینه استفاده شد. نتایج استخراج با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای قابل بررسی است. نتیجه‌گیری این است که در حجم‌های بالاتر از ۲۵۰ میلی لیتر راندمان استخراج پایین تر می‌آید پس به عنوان حجم شکست انتخاب شد.

۳-۷- بررسی اثر یونهای بالقوه مزاحم^۱

به منظور بررسی اثر یون‌های مختلف بر جذب و بازیابی یون از جاذب مغناطیسی، ۱۰۰ میلی لیتر محلول حاوی ۱۰ میکروگرم از یون کادمیم که به آن غلظت مشخصی از عامل مزاحم افزوده شده است، مطابق روش پیشنهادی در تماس با جاذب قرار داده شدند. بازیابی با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای تعیین گردید و با بازیابی نمونه در غیاب یون مزاحم مقایسه گردید. در این بررسی یون مزاحم به یونی گفته می‌شود که باعث تغییر مشخص بیش از ۵٪ در بازیابی یون فلزی مورد نظر شود. تأثیر یون‌های مزاحم با استفاده پلیمرهای سنتز شده ($Fe_3O_4@IIP$) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داده شده در جدول ۱ گزینش پذیری بالای جاذب سنتزی را نشان می‌دهد. در پلیمرهای قالب‌یونی حفره پس از خروج یون هدف از ساختار بوجود می‌آید. حفره‌ها براساس اندازه و نوع برهمکنش لیگاند و یون بوجود می‌آیند و در این حالت جاذب یک حالت انتخاب پذیری را پیدا می‌کند.

^۱Interfering ions

جدول ۱. بررسی اثر یونهای بالقوه مزاحم بر عملکرد جاذب پلیمر قالب یونی ($\text{Fe}_3\text{O}_4@IIP$)

یون خارجی	نسبت یون به کادمیم	بازیابی
پتاسیم	۱۰۰۰۰	۹۹
سدیم	۱۰۰۰۰	۹۹
کبالت	۶۰۰	۹۹
مس	۷۰۰	۹۸
آهن	۱۰۰۰	۹۸
نیکل	۸۰۰	۹۷
سرب	۵۰۰	۹۶
منگنز	۱۰۰۰	۹۸
روی	۶۰۰	۹۸
منیزیم	۱۰۰۰	۹۷
آلومینیوم	۸۰۰	۹۹
کروم	۱۰۰۰	۹۸

۳-۸- بررسی کارایی روش

به منظور بررسی کارایی روش تجزیه‌ای، ارقام شایستگی روش مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج در جدول ۲ گزارش شده است. معادله کالیبراسیون محدوده خطی بودن، حد تشخیص، دقت روش و فاکتور پیش تغلیظ به عنوان ارقام شایستگی روش محاسبه و تعیین شدند. برای محاسبه ارقام شایستگی روش، آنالیز فلز با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای صورت گرفت. در کالیبراسیون مستقیم غلظت‌های مختلف از محلول کادمیم که با شویندهی بهینه به حجم رسانده شده بود تهیه شد، سپس جذب این محلول‌ها اندازه‌گیری شده و منحنی کالیبراسیون مستقیم از رسم مقادیر جذب به‌دست آمده برحسب غلظت کادمیم رسم گردید. رسم منحنی کالیبراسیون مستقیم در محدوده غلظتی 0.5 mg L^{-1} تا 20 mg L^{-1} از کادمیم صورت پذیرفت. به‌منظور برآورد کارایی سیستم استخراجی و محدوده‌ی خطی روش، منحنی کالیبراسیون رسم شد. این نمودار از رسم مقادیر جذب به‌دست آمده بر حسب غلظت اولیه گونه حاصل گردید. استخراج نیکل در محدوده‌ی غلظتی 1 ng mL^{-1} تا 10 ng mL^{-1} تحت شرایط بهینه انجام گرفت. ضریب هم‌بستگی، حد تشخیص محدوده‌ی خطی روش و درصد استخراج محاسبه شد. به‌منظور ارزیابی دقت روش، استخراج تحت شرایط بهینه شده از محلول حاوی 20 نانوگرم بر لیتر یون کادمیم انجام شد. استخراج از محلول 20 نانوگرم بر میلی لیتر یون کادمیم، ۳ مرتبه تکرار شد و جذب‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای خوانده شد. سپس انحراف استاندارد و میانگین برای این ۳ تکرار آزمایش محاسبه و مقدار انحراف استاندارد به‌دست آمد. حداکثر ظرفیت جذب، بیشترین مقدار از یون فلزی است که جذب هر گرم از جاذب می‌شود. برای انجام این مرحله از پروژه، استخراج از محلول 50 mg L^{-1} یون کادمیم با به‌کارگیری 30 میلی گرم از جاذب تحت شرایط بهینه انجام شد. در هر مرتبه

اختلاف غلظت بین محلول اولیه و محلول باقی مانده پس از مرحله جذب اندازه گیری شد و بر اساس آن حداکثر ظرفیت جذب تعریف شد.

جدول ۲. ارقام شایستگی روش پیشنهادی

حد تشخیص $\mu\text{g L}^{-1}$	محدوده خطی $\mu\text{g L}^{-1}$	ظرفیت جذب mg g^{-1}	ضریب همبستگی	درصد انحراف نسبی ($n=3$)		فاکتور تغلیظ
				یک روز	بین روزها	
۰/۳	۱۰۰-۱	۶۳/۵۵	۰/۹۹۸۱	۵/۶۳	۳/۴۵	۸۳/۳

۳-۹- نتایج مربوط به آنالیز نمونه های حقیقی

به منظور بررسی کارایی پلیمر قالب یونی جهت استخراج یونهای کادمیم از نمونه های طبیعی، روش حاضر برای آنالیز آب شهری، آب مقطر، آب رودخانه، آب چشمه، نمونه های رسوب کف دریا و نمونه های ماهی انجام شد. نمونه های آب در ظرف پلی اتیلنی جمع آوری شد و قبل از آنالیز توسط فیلتر استات سلولز صاف شده و مورد استفاده قرار گرفت. برای آماده سازی نمونه های ماهی، نیم گرم از هر نمونه در ظرف پلی اتیلنی قرار گرفت و سپس به مدت ۴ ساعت در معرض ۵ mL از HNO_3 غلیظ و دمای 100°C قرار داده شد. مخلوط حاصله را فیلتر گردید و در یک بالن ۱۰۰ mL با آب مقطر به حجم رسانده شد.

برای آماده سازی نمونه های خاک و رسوب دریا، ۱ g از هر نمونه را در ۶ mL از HCl و ۲ mL از HNO_3 به کمک دستگاه میکروویو هضم گردید، مخلوط حاصله فیلتر، و در یک بالن ۱۰۰ mL به حجم رسانده شد.

جهت انجام آزمایش استخراج بر روی نمونه ها، ابتدا نمونه ها توسط فیلتر استات سلولز صاف شده و pH و ۱۰۰ mL از محلول هر کدام از نمونه ها روی ۸ تنظیم شد و به مدت ۱۵ دقیقه در معرض ۳۰ mg از پلیمر قالب یونی قرار گرفت. بعد از جذب یون های کادمیم در سایت های پلیمر قالب یونی، پلیمر در آون خشک و برای خروج یون های کادمیم موجود در سایت های پلیمر قالب یونی به مدت ۲۰ دقیقه در معرض ۳ mL از محلول نیتریک اسید با غلظت نیم مولار قرار گرفت. و توسط دستگاه جذب اتمی شعله ای آنالیز صورت گرفت. دقت روش با سه تکرار استخراج برای هر نمونه و محاسبه ی مقادیر RSD محاسبه شد. بازده استخراج برای هر محلول توسط دستگاه جذب اتمی شعله ای تعیین شد. نتایج مربوط به آنالیز نمونه های حقیقی در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳. بررسی کارایی جاذب بر روی نمونه‌های حقیقی

نمونه	مقدار اسپایک شده ng g ⁻¹	مقدار یافت شده ng g ⁻¹	ریکاوری %	انحراف استاندارد
آب خالص	۱۰	۹/۹	۹۹	۳/۴
آب شهری	۱۰	۲۸/۲	۹۸/۲	۳/۵
آب چشمه	۱۰	۶۸/۱	۹۹/۸	۳/۹
آب رودخانه	۱۰	۹۳/۱	۹۹/۷	۴/۲
نمونه رسوب	۱۰	۱۶۰	۹۹/۶	۴/۴
نمونه رسوب	۱۰	۳۱۲/۲	۱۰۰/۱	۳/۸
نمونه ماهی	۱۰	۱۳۹/۲	۹۷/۴۲	۴/۱
نمونه ماهی	۱۰	۲۲۰/۱	۱۰۰/۰۴	۳/۹

۴- نتیجه گیری

این مقاله سنتز و کاربرد یک جاذب جدید بر پایه نانو ذرات مغناطیسی برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری انتخاب پذیر یون کادمیم با روش جذب اتمی شعله ای را در نمونه‌های آب، خاک و غذا گزارش می‌کند. نانوذرات قالب یونی جدید ویژگی های جذبی خوبی نشان می‌دهد که همراه با توانایی بالای آن برای پیش تغلیظ یون کادمیم است. با روش پیشنهادی می‌توان به فاکتور پیش تغلیظ بالا و حد تشخیص مناسب برای اندازه‌گیری مقادیر کم کادمیم دست یافت. همچنین یک پنانوذرات قالب یونی اختصاصی برای یون کادمیم با استفاده از این روش بدست آمده است.

در مقایسه با سایر گزارش های داده شده برای اندازه گیری کادمیم، روش پیشنهادی دارای حد تشخیص پایین و انحراف از استاندارد مناسب، همرا با پایداری و انتخاب‌پذیری بالای جاذب است. روش پلیمر قالب یونی کادمیم همراه با اندازه‌گیری جذب اتمی شعله‌ای قادر به پیش تغلیظ کادمیم با فاکتور پیش تغلیظ بالا همراه با مصرف قابل قبولی از نمونه می‌باشد. سادگی، قیمت پایین ابزار استخراجی، دقت و حساسیت بالا، مصرف کم حلال‌های آلی و زمان بسیار کوتاه از مزیت‌های دیگر این روش می‌باشد.

۵- مراجع

- [1] S. E. Manahan. Environmental chemistry. Lewis Publishers, Boca Raton, (1994).
- [2] W. Philip W. Encyclopedia of toxicology. Elsevier Ltd, Oxford, (2005), 375.
- [3] M. Behbahani, M. Barati, M. K. Bojdi, A. P. Pourali, A. Bagheri, N. A. G. Tapeh, *Microchimica Acta*, **180** (2013) 1117.
- [4] M. Khodarahmi, M. Eftekhari, M. Gheibi and M. Chamsaz, *Journal of Food Measurement and Characterization*, 12 (2018) 1.
- [5] H. Abdolmohammad-Zadeh, A. Salimi, *Microchimica Acta*, **185** (2018) 343.
- [6] Q. Li, B. Xu, L. Zhuang, X. Xu, G. Wang, X. Zhang, Y. Tang, *Cellulose*, **25** (2018) 3471.
- [7] G. de Falco, M. Barczak, F. Montagnaro, T. J. Bandosz, *ACS applied materials & interfaces*, **10** (2018) 8066.
- [8] J. P. Stanford, P. H. Hall, M. R. Rover, R. G. Smith, R. C. Brown, *Separation and Purification Technology*, **194** (2018) 170.
- [9] H.T. Fan, J. Li, Z.C. Li, T. Sun, *Applied Surface Science*, **258** (2012) 3815.
- [10] B. Guo, F. Deng, Y. Zhao, X. Luo, S. Luo, C. Au, *Applied Surface Science*, **292** (2014) 438.
- [11] H. Salavati, M. Taei, N. Rasouli, A. Zohoor, G. Ashian, *Journal of Applied Chemistry*, **14** (2019) 121.