

سنتز نانوکامپوزیت روی اکسید و منگنز دی اکسید و کاربرد آن در اندازه گیری فلزهای سنگین در آب

شهلا مظفری*⁺، ژولیت اردوخانیان، نرگس عجمی، زینب بابایی

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵ تهران، ایران

چکیده: آلودگی محیطی انواع فلزهای سنگین ناشی از پیشرفت سریع صنایع، مشکلی جدی برای محیط زیست است. در این پژوهش، نخست نانوذره های ZnO به روش هیدروترمال تهیه شد و سپس به محلول تهیه نانوذره های MnO₂ به وسیله رسوب دهی در طی واکنش کاهش افزوده شد. اندازه ذره ها به کمک تصویرهای میکروسکوپ الکترونی (SEM) بررسی شد. از نانوکامپوزیت روی اکسید و منگنز دی اکسید تهیه شده به عنوان یک جاذب فاز جامد برای جداسازی و اندازه گیری فلزهای سنگین سرب و کادمیم در نمونه های آبی استفاده شد. بازده حذف فلزهای سنگین و شرایط جذب با استفاده از طیف سنجی جذب اتمی تعیین شد. تأثیر عامل های گوناگون مانند pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه یون ها، زمان هم زدن، حجم نمونه و غلظت و نوع اسید جهت شویس یون های فلزی باقی مانده مورد ارزیابی قرار گرفت و شرایط بهینه تعیین شد. برای استخراج و تعیین کادمیم و سرب در نمونه های آبی درصد انحراف استاندارد نسبی به ترتیب برای سرب ۴/۶ - ۵/۲٪ و برای کادمیم ۳/۴ - ۱/۷٪ به دست آمد.

واژه های کلیدی: نانوذره ها؛ نانوکامپوزیت؛ روی اکسید؛ منگنز دی اکسید؛ فلزهای سنگین.

KEYWORDS: Nanoparticles; Nanocomposite; ZnO; MnO₂; Heavy metals.

مقدمه

آلودگی با یون های فلزهای سنگین به علت اثرهای سمی آن ها در موجودهای زنده، تهدیدی جدی برای اکوسیستم و به ویژه برای انسان است. اندازه گیری فلزهای سنگین به طور معمول با روش هایی مانند طیفسنجی جذب اتمی (AAS)، طیفسنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS)، روش های الکتروشیمیایی و روش های طیف بینی نوری انجام شده است [۱]. برای افزایش حساسیت در تعیین مقادیر کم، پیش از اندازه گیری از یکی از روش های استخراج استفاده می شود. استخراج فاز جامد (SPE) یکی از روش هایی است که به طور گسترده، برای جداسازی و پیش تغلیظ استفاده شده است و برتری هایی مانند سادگی، سرعت عمل، هزینه کم، مصرف کم حلال های آلی و فاکتورهای

غنی سازی بالا را دارد [۲]. استفاده از نانوذره ها به علت داشتن نسبت سطح به حجم بالا قابلیت جذب را افزایش می دهد. یکی از نانوذره های مورد توجه نانوذره های روی اکسید است. نانوذره های روی اکسید یک ماده نیم رسانا [۳] است. هم چنین ویژگی هایی مانند هدایت الکتریکی، پیزوالکتریسیته، غیرسمی بودن و پایداری [۴]، عملکرد فوتوکاتالیستی خوب، توانایی اکسایش بالا و هزینه کم دارد [۵]. تاکنون از نانوذره های روی اکسید در نانوکامپوزیت ها استفاده شده است که می توان به حسگر بر پایه نانوکامپوزیت پلی پیرول/ZnO باگزینش پذیری بالا برای آمونیاک [۶] و نانوکامپوزیت اکسیدهای روی/منیزیم (ZnO/MgO) در تهیه چسب های دندان روی پلی کربوکسیلات [۷] اشاره نمود.

*E-mail: sh_mozafari@pnu.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

آن به ۱۱ رسید. سپس محلول به مدت ۳۰ دقیقه دیگر هم زده شد. سرانجام محلول شیری رنگ به دست آمد که در لوله‌های سانتریفوژ به مدت ۲ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ و رسوب جدا شد. ۳ بار با آب یون‌زدایی شده شستشو داده و رسوب به بشر منتقل و به آن ۵۰ mL اتانول افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده شد. پس از گذشت ۳۰ دقیقه، محلول درون بشر به لوله‌های سانتریفوژ منتقل و عمل جداسازی انجام شد. رسوب به دست آمده به بوتله‌چینی منتقل و روی گرم‌کن الکتریکی قرار داده شد تا حلال آن تبخیر شود. سپس رسوب به کوره منتقل و به مدت ۲ ساعت در دمای ۳۰۰°C خشک گردید. پس از سرد شدن ۰/۱۰۹۴g روی اکسید به دست آمد.

سنتز نانوکامپوزیت روی اکسید و منگنز دی اکسید

نانوذره‌های منگنز دی اکسید در این پژوهش، با استفاده از روش کاهش شیمیایی طبق واکنش (۱) سنتز شدند.



در ادامه، برای سنتز نانوکامپوزیت روی اکسید و منگنز دی اکسید، به میزان ۵ برابر مقدار روی اکسید به دست آمده، KMnO_4 افزوده شد. به این منظور مقدار ۱/۰۵۸۸g از KMnO_4 توزین و به همراه کل نانوذره‌های روی اکسید سنتز شده در مرحله پیش و همچنین ۰/۱ گرم CTAB و ۵۰ mL آب یون‌زدایی شده درون بشر ریخته و به مدت ۳۰ دقیقه با استفاده از دستگاه فراصوت هم‌زده شد. پس از گذشت ۳۰ دقیقه، قطره قطره به آن اتانول افزوده شد تا به رنگ قهوه‌ای تیره درآید. دوباره، محلول قهوه‌ای رنگ ۳۰ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده شد. پس از آن، محلول را درون لوله‌های سانتریفوژ ریخته و به مدت ۲ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه جداسازی انجام شد. سپس ۳ بار با آب یون‌زدایی شده شستشو داده شد. در مرحله آخر، رسوب به بوتله‌چینی منتقل و به مدت ۴ ساعت در کوره و با دمای ۵۵۰°C خشک شد.

بررسی اندازه ذره‌های تهیه شده

برای تأیید ابعاد نانومتری نانوکامپوزیت روی اکسید و منگنز دی اکسید، تصویر SEM آن گرفته شد. در شکل ۱ تصویر SEM نانوکامپوزیت روی اکسید و منگنز دی اکسید سنتز شده نشان داده شده است. نانوکامپوزیت روی اکسید و منگنز دی اکسید به عنوان جاذب

در این پژوهش از نانوکامپوزیت روی اکسید و منگنز دی اکسید به عنوان جاذب استفاده شد. نانوذره‌های منگنز دی اکسید (MnO_2) ویژگی‌هایی از جمله هزینه پایین تهیه، سمیت کم، خلوص بالا و فعالیت الکتروشیمیایی خوب دارد [۸].

به دلیل اهمیت جداسازی و اندازه‌گیری فلزهای سنگین در نمونه‌های زیست‌محیطی، در این پژوهش نانوکامپوزیت روی اکسید و منگنز دی اکسید تهیه شد و برای جداسازی سرب و کادمیم از نمونه‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

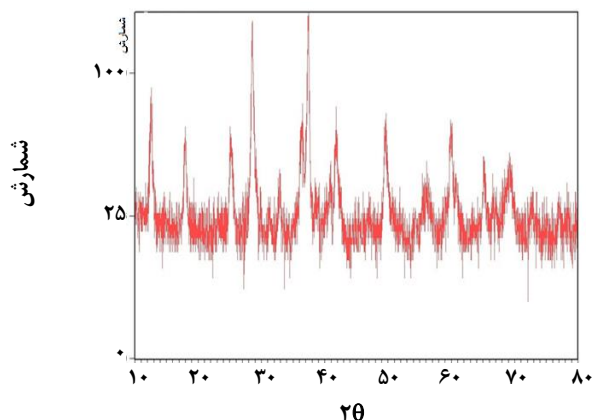
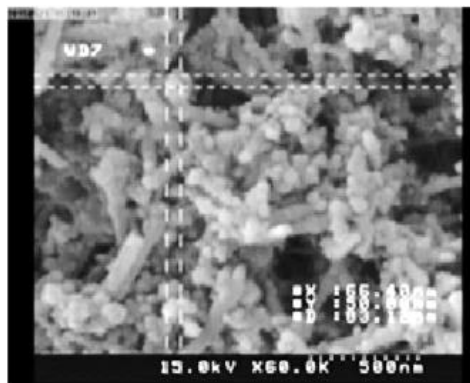
مواد شیمیایی به کار رفته روی نیترات شش آبه، سرب نیترات، کادمیم نیترات، هیدروکلریدریک اسید، نیتریک اسید، استیک اسید، سدیم هیدروکسید، پتاسیم پرمنگنات، اتانول و N-ستیل - $\text{N}_2\text{O}_2\text{N}$ - تری متیل آمونیوم برومید (CTAB) از شرکت مرک تهیه شدند.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، برای سنتز و پخش کردن جاذب از دستگاه فراصوت مدل Band eline-HD-۲۰۷۰ استفاده شد. از دستگاه سانتریفوژ ۱۵-۲ SIGMA، هم‌چنین دستگاه هم‌زن افقی مدل IKA®KS۲۶۰، pH متر مدل ۸۲۷ از شرکت Metrohm (سوئیس) جهت تنظیم pH محلول‌ها، هم‌زن مغناطیسی مدل VLP Scientifica، کاغذ صافی واتمن، کوره الکتریکی مدل ۲۱-۱۵۰۰ EXCITON ساخت کشور ایران و ترازوی دیجیتال Shimadzu مدل EX-۴۰SM ساخت کشور ژاپن استفاده شد. برای اندازه‌گیری غلظت یون‌های فلزهای سنگین در محلول‌های آبی از دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای مدل PG-۹۹۰ ساخت انگلستان با منبع تابش لامپ کاتد توخالی، آشکارساز فوتوکثیرکننده، شعله هوا - استیلن و مشعل پیش مخلوط‌کن استفاده شد.

روش سنتز نانوذره‌های اکسید روی

نخست، نانوذره‌های اکسید روی به روش هیدروترمال سنتز شدند. برای این منظور ۲/۵ mmol روی نیترات شش آبه به همراه ۰/۱ گرم CTAB و ۵۰ mL آب یون‌زدایی شده داخل بشر ریخته شدند. بشر به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار گرفت. سپس بشر روی هم‌زن قرار داده شد و در حال هم زدن با مغناطیس هم‌زن به محلول، قطره قطره سدیم هیدروکسید ۱ مولار افزوده شد تا pH

شکل ۲ - الگوی XRD نانوکامپوزیت ZnO/MnO₂ تهیه شده

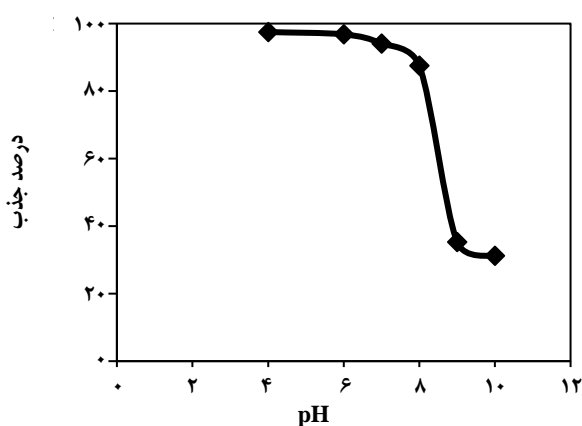
شکل ۱ - تصویر SEM نانوکامپوزیت روی اکسید و منگنز دی اکسید.

برای حذف یون‌های فلزهای سنگین مانند سرب و کادمیم از محلول آبی، مورد استفاده قرار گرفت.

الگوی XRD نانوکامپوزیت ZnO/MnO₂

ساختار ترکیب فازهای نانوکامپوزیت ZnO/MnO₂ تهیه شده به وسیله روش پراش XRD مشخص شد. الگوی XRD در شکل (۲) نشان داده شده است.

پیک‌های پراش در زاویه‌های 31.9° ، 34.5° ، 36.3° ، 47.6° ، 56.7° ، 62.9° ، 63.8° و 69.2° که پیک با شدت بالاتر در 36.3° مربوط به پراش صفحه (۱۱۰) و پیک بعدی در 2θ برابر 31.9° مربوط به صفحه (۱۰۰) با (JCPDS ۳۶-۱۴۵۱) استاندارد روی اکسید مطابقت کامل دارد. همچنین پیک‌های پراش در زوایای 2θ برابر با 12.7° ، 18.1° ، 28.8° ، 37.5° ، 42.1° ، 49.2° ، 56.2° و 60.3° دیده می‌شوند که با استاندارد (JCPDS ۰۱۴۱-۴۴) مربوط به منگنز دی اکسید تطابق کامل دارند. بلندترین پیک‌ها در 28.8° و 37.5° به ترتیب مربوط به صفحه‌های (۲۰۰) و (۳۱۰) منگنز دی اکسید هستند. پیک‌های باریک و تیز نشان می‌دهند که نمونه به شکل بلوری تشکیل شده است.



شکل ۳ - منحنی اثر pH بر درصد جذب سرب در غلظت ۱۰ mg/L، زمان ۶۰ دقیقه، حجم ۲۵ mL و مقدار جاذب ۳۰ mg

بررسی عامل‌های مؤثر

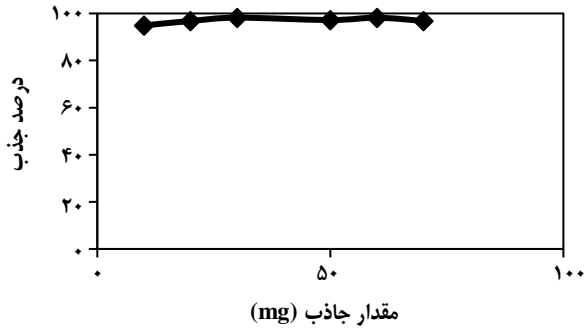
در این قسمت، عامل‌های مؤثر مانند pH، مقدار جاذب، زمان هم‌زدن، غلظت اولیه یون فلزی و حجم نمونه بررسی و تأثیر آن‌ها بر جذب یون‌های فلزهای سنگین سرب و کادمیم گزارش شد.

اثر pH بر جذب یون سرب

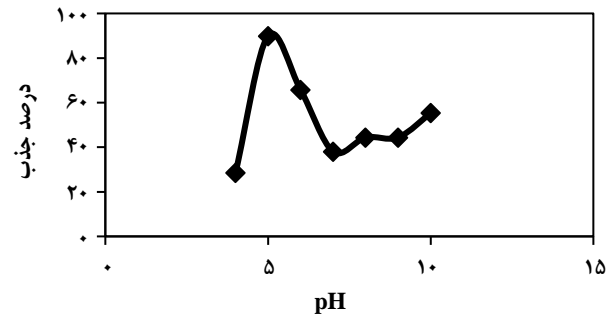
ابتدا محلول ۱۰۰۰ mg/L یون سرب تهیه و سپس از آن، محلول ۱۰ mg/L تهیه رقیق شد. در ۶ بشر به‌طور جداگانه ۵۰ mL از محلول ۱۰ mg/L ریخته و با استفاده از دستگاه pH متر، pH هر یک در ۴، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰ تنظیم شد. ۲۵ mL از هر یک از محلول‌ها را برداشته و به ارلن‌ها منتقل شد. ۳۰ mg از جاذب سنتز شده توزین و به هر کدام افزوده شد. ارلن‌ها توسط هم‌زن افقی به مدت ۱ ساعت هم‌زده شدند. پس از گذشت ۱ ساعت، محلول‌ها صاف و جذب آن‌ها خوانده شد. در شکل ۳ منحنی اثر pH بر درصد جذب یون سرب نشان داده شده است.

بررسی گزینش‌پذیری جاذب سنتز شده

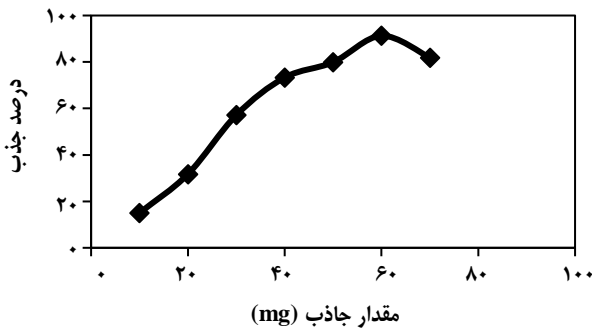
به ۲۵ mL محلول ۱۰ mg/L از هر یک از یون‌های سرب، کادمیم، نیکل، جیوه، کبالت، روی و مس، ۳۰ میلی‌گرم از جاذب افزوده شد. سپس به مدت ۳۰ دقیقه با دور ۲۱۰ rpm روی هم‌زن افقی هم زده شد. پس از پایان ۳۰ دقیقه، به کمک کاغذ صافی، محلول صاف شده و به لوله آزمایش منتقل شد. غلظت یون‌ها در محلول پیش و پس از جذب، توسط دستگاه جذب اتمی تعیین شد. نتیجه‌ها نشان داد که جاذب تهیه شده نسبت به یون‌های سرب و کادمیم توانایی جذب بیش‌تری داشت.



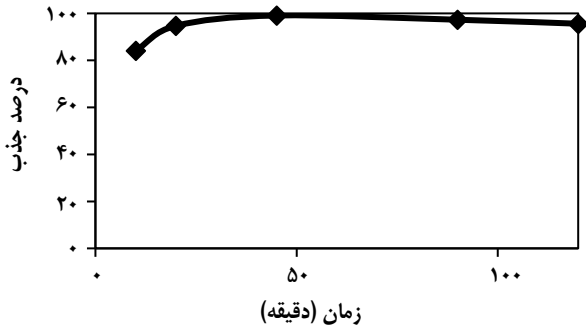
شکل ۵ - منحنی اثر مقدار جاذب بر درصد جذب سرب در غلظت 10 mg/L ، زمان ۶۰ دقیقه، حجم 25 mL و $\text{pH}=4$.



شکل ۴ - منحنی اثر pH بر درصد جذب یون کادمیم در غلظت 10 mg/L ، زمان ۴۵ دقیقه، حجم 25 mL و مقدار جاذب 30 mg .



شکل ۶ - منحنی اثر مقدار جاذب بر درصد جذب یون کادمیم در غلظت 10 mg/L ، زمان ۴۵ دقیقه، حجم 25 mL و $\text{pH}=5$.



شکل ۷ - منحنی اثر زمان هم زدن بر درصد جذب یون سرب در غلظت 10 mg/L ، حجم 25 mL ، $\text{pH}=4$ و مقدار جاذب 30 mg .

در شکل ۶ منحنی اثر مقدار جاذب بر درصد جذب یون کادمیم نشان داده شده است.

با توجه به مقدارهای جذب به دست آمده، 60 mg جاذب به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

اثر زمان بر جذب یون سرب

روش کار مانند قبل در زمان‌های متفاوت هم‌زدن تکرار شد. در هر یک از ارلن‌ها، 25 mL از محلول 10 mg/L ریخته و به هریک به‌طور یکسان،

با توجه به مقدارهای جذب در شکل ۲، با افزایش pH از ۴ تا ۸ درصد جذب به‌طور تدریجی کاهش داشته ولی بعد از آن به شدت کاهش می‌یابد. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، در pH های بالاتر از ۸ یون سرب به صورت $\text{Pb}(\text{OH})_2$ در می‌آید، در نتیجه درصد جذب کاهش می‌یابد. در نتیجه، $\text{pH}=4$ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

اثر pH بر جذب یون کادمیم

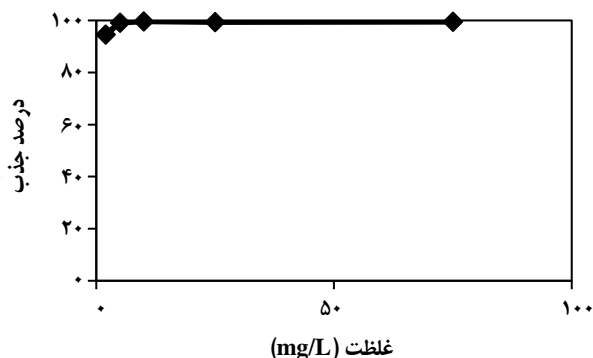
روش کار مانند قبل برای یون کادمیم تکرار و مقدار جذب در pH های ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰ خوانده شد. در شکل ۴ منحنی اثر pH بر درصد جذب یون کادمیم نشان داده شده است. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، در pH های بالاتر از ۶ یون کادمیم به صورت $\text{Cd}(\text{OH})_2$ در می‌آید، در نتیجه درصد جذب کاهش می‌یابد. ولی در $\text{pH}=5$ بیش‌ترین میزان جذب را داشته، در نتیجه به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

اثر مقدار جاذب بر جذب یون سرب

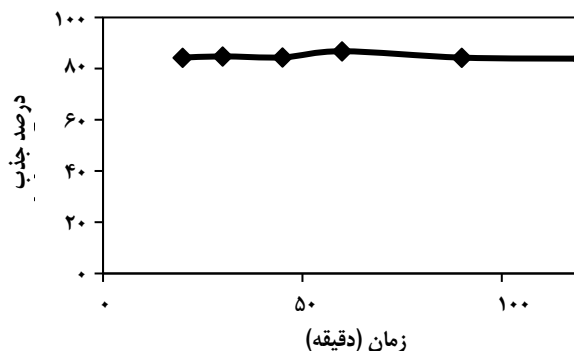
برای این کار، 200 mL محلول 10 mg/L یون سرب تهیه شد. pH این محلول در ۴ تنظیم شد. سپس در ۶ ارلن به‌طور جداگانه، 25 mL از محلول ریخته و از جاذب به مقدار ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ و 70 mg توزین و به ارلن‌ها افزوده شد. 25 mL هم بدون افزودن جاذب در بشری ریخته شد. سپس ۶ ارلن با هم‌زن افقی به مدت ۱ ساعت با سرعت 210 rpm هم‌زده شدند. پس از آن، محلول‌ها صاف و جذب آن‌ها خوانده شد. در شکل ۵ اثر مقدار جاذب بر درصد جذب یون سرب نشان داده شده است. با توجه به درصد جذب به‌ازای مقدارهای گوناگون جاذب، مقدار جاذب 30 mg ، به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

اثر مقدار جاذب بر جذب یون کادمیم

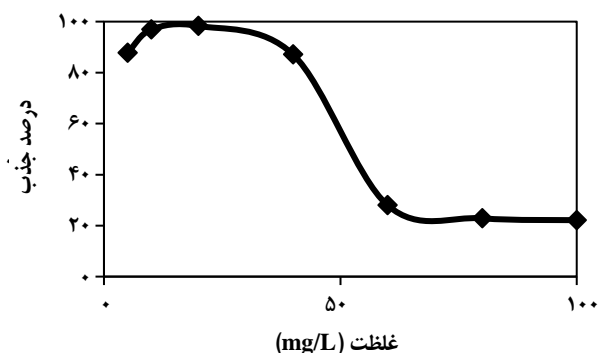
روش کار مانند سرب برای یون کادمیم تکرار شد. pH محلول‌ها در ۵ تنظیم شد. زمان هم‌زن به مدت ۴۵ دقیقه با سرعت 210 rpm بود.



شکل ۹ - منحنی اثر غلظت اولیه یون سرب بر درصد جذب، حجم ۲۵ mL، pH=۴، مقدار جاذب ۳۰ mg و زمان ۴۵ دقیقه



شکل ۸ - منحنی اثر زمان بر درصد جذب یون کادمیم در غلظت ۱۰ mg/L، حجم ۲۵ mL و pH=۵ مقدار جاذب ۶۰ mg



شکل ۱۰ - منحنی اثر غلظت اولیه یون کادمیم بر درصد جذب، حجم ۲۵ mL، pH=۵، مقدار جاذب ۶۰ mg و زمان ۶۰ دقیقه

اثر غلظت اولیه یون کادمیم بر مقدار جذب

روش کار مانند قبل تکرار شد. pH همه محلول‌ها در ۵ تنظیم شد. به هر کدام از محلول‌ها ۶۰ mg جاذب افزوده شد و به مدت ۶۰ دقیقه هم‌زده شدند. در شکل ۱۰ منحنی اثر غلظت اولیه یون کادمیم بر درصد جذب آن نشان داده شده است.

با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، نانوکامپوزیت روی اکسید و منگنز دی اکسید قادر است یون کادمیم را در محدوده غلظت (۲-۴ mg/L) به طور کمی جذب نماید. در این مرحله، غلظت ۱۰ mg/L بیش‌ترین درصد جذب را داشته و به عنوان غلظت بهینه برای کادمیم انتخاب شد.

اثر حجم بر جذب یون سرب

برای بررسی اثر حجم نمونه همین آزمایش تکرار شد. با این تفاوت که درون ۵ ارلن، ۰/۲۵ mL از محلول ۱۰۰۰ mg/L سرب ریخته شد تا مقدار ماده جذب‌شونده در همه محلول‌ها یکسان و معادل ۱۰ mg/L باشد. سپس تا حجم‌های ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ mL با آب یون زدایی شده رقیق شدند. در این مرحله، pH همه ارلن‌ها در pH بهینه ۴ تنظیم شد.

۳۰ mg جاذب اضافه شد و محلول‌ها در زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۴۵، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه هم‌زده شدند سپس همه محلول‌ها صاف و مقدار جذب آن‌ها اندازه‌گیری شد در شکل ۷ منحنی اثر زمان هم‌زدن بر درصد جذب یون سرب نشان داده شده است.

با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، زمان ۴۵ دقیقه بیش‌ترین درصد جذب را داشته و به عنوان زمان بهینه برای جذب یون سرب انتخاب شد.

اثر زمان بر جذب یون کادمیم

روش کار مشابه روش پیشین تکرار شد، با این تفاوت که pH بهینه ۵ و مقدار جاذب افزوده شده به محلول‌ها، ۶۰ mg بود. در شکل ۸ منحنی اثر زمان بر درصد جذب یون کادمیم نشان داده شده است. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده زمان ۶۰ دقیقه بیش‌ترین درصد جذب را داشته و به عنوان زمان بهینه برای جذب یون کادمیم انتخاب شد.

اثر غلظت اولیه یون سرب بر مقدار جذب

ابتدا محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف ۲، ۵، ۱۰، ۲۵ و ۷۵ mg/L از محلول ۱۰۰۰ mg/L یون سرب تهیه شد. هر کدام در pH بهینه ۴ تنظیم شد. ۲۵ mL از هر یک از محلول‌ها داخل ارلن ریخته شد و به همه ارلن‌ها، ۳۰ mg جاذب افزوده شد. ارلن‌ها به مدت ۴۵ دقیقه روی هم‌زن افقی قرار داده شدند. پس از گذشت این زمان، محلول‌ها صاف شده و مقدار جذب محلول‌ها به کمک دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. در شکل ۹ منحنی اثر غلظت اولیه یون سرب بر درصد جذب آن نشان داده شده است.

با توجه به مقادیر جذب، نانوکامپوزیت روی اکسید و منگنز دی اکسید می‌تواند یون سرب را در محدوده غلظت (۲-۷۵ mg/L) به طور کمی جذب نماید. غلظت ۱۰ mg/L به عنوان غلظت بهینه در نظر گرفته شد.

جدول (۱) درصد واجذب با اسیدهای مختلف برای یون سرب

اسید	جذب نمونه پس از استفاده از جاذب (n=۳)	درصد واجذب
HCl ۴ مولار	۰٫۰۲۹	٪ ۱۰۳٫۶
HNO ₃ ۲ مولار	۰٫۰۱۲	٪ ۴۲٫۹
HCl ۴ مولار HNO ₃ ۲ مولار	۰٫۰۲۱	٪ ۷۵٫۰

واجذب یون های فلزهای سنگین

در استخراج فاز جامد عامل مهم در واجذب، نوع حلال، حجم و غلظت آن است که باید برای اندازه‌گیری یون‌های سرب و کادمیم پس از جذب توسط جاذب بهینه شود. برای این منظور، حلال‌های هیدروکلریک اسید، نیتریک اسید و مخلوط این دو اسید در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفتند.

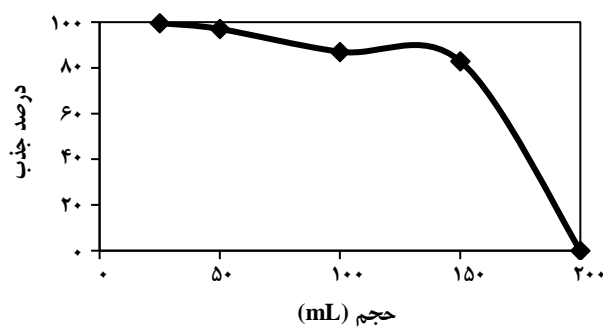
واجذب یون سرب

نخست عمل جذب یون سرب توسط نانوکامپوزیت در شرایط بهینه به دست آمده، انجام شد. به این منظور، ۳۰ mL از محلول ۲ mg/L یون سرب برداشته و pH آن در ۴ تنظیم شد. پس از آن، در سه بشر کوچک، در هر یک ۱۰ mL ریخته و به هر کدام ۳۰ mg جاذب htc,ni به مدت ۴۵ دقیقه هم‌زده شدند. پس از گذشت این زمان، رسوب هر کدام با سانتریفوژ جدا و سه بار شستشو با آب یون زدایی شده انجام گرفت. محلول‌های روی رسوب‌ها برای اندازه‌گیری جذب نگهداری شدند. در این زمان، عمل واجذب از هر یک از سه رسوب توسط ۵ mL هیدروکلریک اسید ۴ مولار، ۵ mL نیتریک اسید ۲ مولار و ۵ mL مخلوط این دو اسید انجام گرفت. پس از ۱۰ دقیقه هم زدن صاف شدند. جذب محلول‌های زیر صافی اندازه‌گیری شد. در جدول ۱ درصد واجذب با اسیدهای گوناگون برای یون سرب پس از جذب توسط نانوکامپوزیت آورده شده است. در این جا، هیدروکلریک اسید ۴ مولار به عنوان بهترین حلال واجذب انتخاب شد، زیرا جذب بیش تری از خود نشان داد.

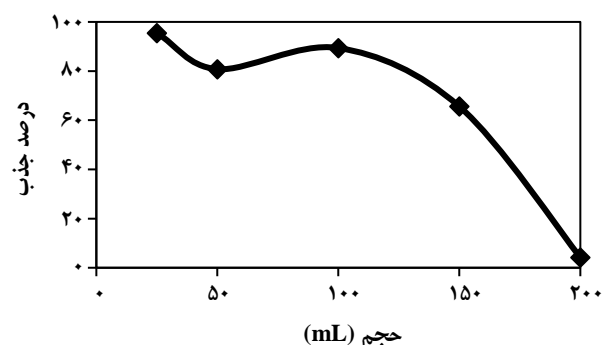
پس از انتخاب حلال واجذب، برای رسم منحنی درجه بندی، محلول‌های ۲، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ mg/L از یون سرب تهیه شد. نتیجه‌های اندازه‌گیری یون سرب توسط نانوکامپوزیت روی اکسید و منگنز دی اکسید در شکل ۱۳ نشان داده شده است.

واجذب یون کادمیم

برای یون کادمیم، روش کار مشابه روش واجذب یون سرب انجام شد. با این تفاوت که pH بهینه ۵، مقدار جاذب افزوده شده،



شکل ۱۱ - منحنی اثر حجم بر درصد جذب ۱۰ mg/L یون سرب، pH=۴، مقدار جاذب ۳۰ mg و زمان ۴۵ دقیقه



شکل ۱۲ - منحنی اثر حجم بر درصد جذب ۱۰ mg/L یون کادمیم، pH=۵، مقدار جاذب ۶۰ mg و زمان ۶۰ دقیقه

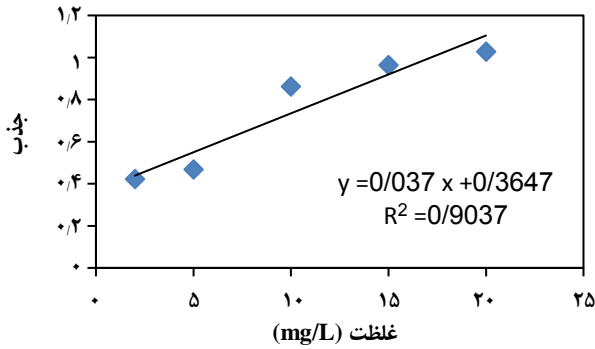
در مرحله بعد، به همه ارلن‌ها، مقدار ۳۰ mg جاذب افزوده و به مدت ۴۵ دقیقه، هم‌زده شدند. پس از گذشت این زمان، محلول‌ها صاف شده و جذب آن‌ها اندازه‌گیری شد. در شکل ۱۱ منحنی اثر حجم بر درصد جذب یون سرب نشان داده شده است.

نتیجه‌ها نشان می‌دهند با افزایش حجم نمونه از ۲۵ تا ۱۵۰ میلی‌لیتر، نانوکامپوزیت قادر به جذب کمی یون سرب است ولی پس از آن درصد جذب به طور چشم‌گیری کاهش می‌یابد. حجم ۲۵ mL به عنوان حجم بهینه انتخاب شد.

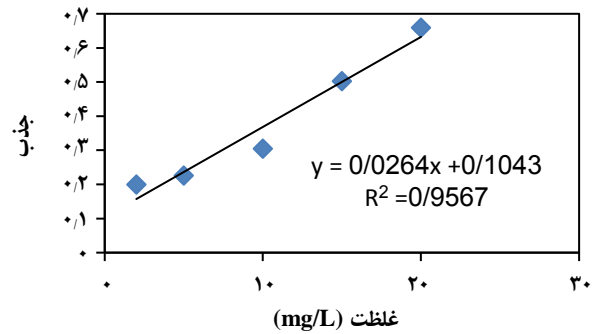
اثر حجم بر جذب یون کادمیم

آزمایش مانند سرب تکرار شد. با این تفاوت که pH همه محلول‌ها در ۵ تنظیم شد. مقدار جاذب افزوده شده ۶۰ mg و زمان هم زدن محلول‌ها ۶۰ دقیقه بود. در شکل ۱۲ منحنی اثر حجم بر درصد جذب یون کادمیم نشان داده شده است.

نتیجه‌ها نشان می‌دهند با افزایش حجم نمونه از ۲۵ تا ۱۰۰ میلی‌لیتر، نانوکامپوزیت قادر به جذب کمی یون کادمیم است ولی پس از آن درصد جذب به طور چشم‌گیری کاهش می‌یابد. حجم ۲۵ mL به عنوان حجم بهینه انتخاب شد.



شکل ۱۴ - منحنی درجه بندی یون کادمیم



شکل ۱۳ - منحنی درجه بندی یون سرب

که در آن S_b انحراف استاندارد شاهد و m شیب منحنی درجه بندی برای آنالیت است. نخست ۶ محلول شاهد تهیه در شرایط بهینه استخراج شدند حدتشخیص این روش برای کادمیم 0.029 mg/L و برای سرب 0.101 mg/L تعیین شد.

گستره خطی و تکرارپذیری و درصد انحراف استاندارد نسبی روش

به منظور برآورد کارایی سامانه و گستره خطی روش، رسم منحنی درجه بندی ضروری است. برای رسم منحنی درجه بندی، عمل واجذب در محدوده غلظتی ۲ تا 20 mg/L برای محلول های استاندارد یون های سرب و کادمیم در شرایط بهینه انجام شد. گستره خطی منحنی درجه بندی برای یون های سرب و کادمیم ۲ تا 20 mg/L و انحراف استاندارد به ترتیب $R^2 = 0.9567$ و $R^2 = 0.9037$ تعیین شد. درصد انحراف استاندارد نسبی (رابطه ۳)، معیاری از دقت روش است. این متغیر از نسبت انحراف استاندارد (S) به میانگین (\bar{X}) به دست می آید. هر چه مقدار متغیر کوچک تر باشد، دقت روش بیش تر است.

$$RSD\% = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad (3)$$

درصد بازیابی نیز از رابطه (۴) به دست آمده است.

$$\text{درصد بازیابی} = \frac{X_i - \bar{X}}{\bar{X}} \times 100 \quad (4)$$

این متغیر از نسبت غلظت افزوده شده (X_i) منهای غلظت میانگین (\bar{X}) تقسیم بر غلظت میانگین ضرب در ۱۰۰ به دست می آید. نتیجه ها در جدول های ۳ و ۴ نشان داده شده است.

کاربرد تجزیه ای

برای اندازه گیری یون های سرب و کادمیم در نمونه های حقیقی آب با استفاده از جاذب سنتر شده، غلظت های ۵ و 10 mg/L از یون سرب و کادمیم به آب شهر تهران افزوده شد و به روش جذب

جدول ۲- درصد واجذب با اسیدهای گوناگون برای یون کادمیم.

درصد واجذب	جذب نمونه پس از استفاده از جاذب ($n=3$)	اسید
٪۱۰۱	۰٫۱۸۴	HCl ۴ مولار
٪۶۸	۰٫۱۲۴	HNO_3 ۲ مولار
٪۱۰۹٫۹	۰٫۲۰۰	HCl ۴ مولار HNO_3 ۲ مولار

60 mg و زمان هم زدن 60 دقیقه بود. در جدول ۲ درصد واجذب یون کادمیم پس از جذب توسط نانوکامپوزیت روی اکسید و منگنز دی اکسید با اسیدهای گوناگون آورده شده است. در این جا، مخلوط دو اسید به عنوان بهترین حلال واجذب انتخاب شد، چون بیش ترین درصد واجذب را دارا بود. پس از آن، برای رسم منحنی درجه بندی، محلول هایی با غلظت های ۲، ۵، ۱۰، ۱۵ و 20 mg/L از یون کادمیم تهیه شد. نتیجه های اندازه گیری یون کادمیم به روش جذب آن توسط نانوکامپوزیت روی اکسید و منگنز دی اکسید و سپس واجذب با مخلوط دو اسید در شکل ۱۴ نشان داده شده است.

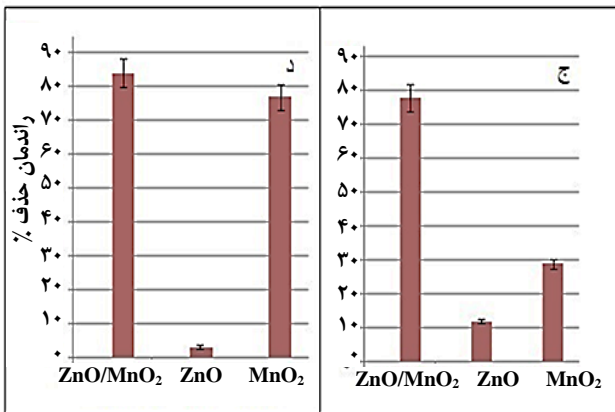
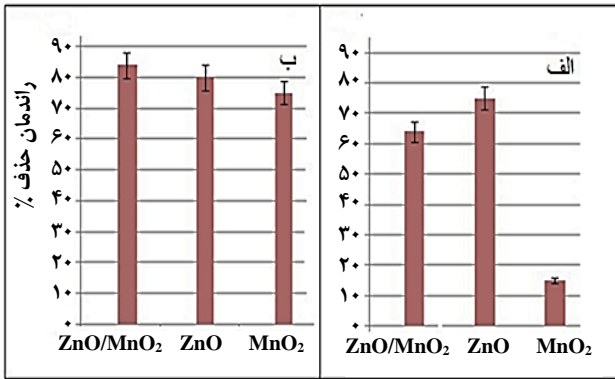
تعیین ارقام شایستگی روش

به منظور ارزیابی کارایی روش، پارامترهای آماری مانند حد تشخیص، گستره خطی، انحراف استاندارد نسبی تعیین شدند.

حد تشخیص

حد آشکارسازی یک روش، غلظتی از نمونه است که پاسخ دستگاهی مربوط به آن به طور معنی داری با پاسخ نمونه شاهد متفاوت باشد و برای محاسبه حد تشخیص برای هر یک از گونه ها از رابطه (۲) استفاده می شود:

$$LOD = \frac{3S_b}{m} \quad (2)$$



جدول ۳- ارقام شایستگی روش مربوط به سرب.

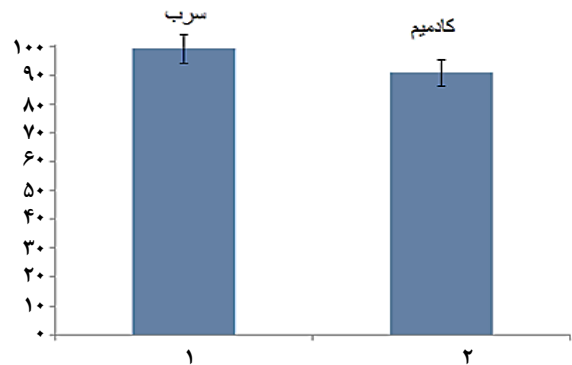
%RSD	درصد بازیابی	غلظت میانگین (mg/L)	غلظت محاسبه شده (mg/L)	غلظت (mg/L)
% ۴,۶	% ۹۸	۴,۹	۴,۹	۵
			۵,۳	
			۵,۱	
% ۵,۲	% ۹۹	۹,۹	۹,۳	۱۰
			۹,۹	
			۹,۸	

جدول ۴- ارقام شایستگی روش مربوط به یون کادمیم.

%RSD	درصد بازیابی	غلظت میانگین (mg/L)	غلظت محاسبه شده (mg/L)	غلظت (mg/L)
% ۳,۴	% ۹۸	۴,۹	۴,۸	۵
			۵,۱	
			۵,۱	
% ۱,۷	% ۹۶	۹,۶	۱۰,۱	۱۰
			۹,۹	
			۱۰,۲	

شکل ۱۷ - مقایسه کارایی سه نانوجاذب در حذف یونهای Pb^{2+} و Cd^{2+} در محلول مخلوط، الف) حذف سرب در شرایط بهینه یون کادمیم، ب) حذف سرب در شرایط بهینه یون سرب، ج) حذف کادمیم در شرایط بهینه یون سرب، د) حذف کادمیم در شرایط بهینه یون کادمیم

بر روی نانوکامپوزیت و سپس واجذب توسط حلال اسیدی، اندازه‌گیری شد. درصد بازیابی سرب و کادمیم در شکل‌های ۱۵ و ۱۶ آمده است.

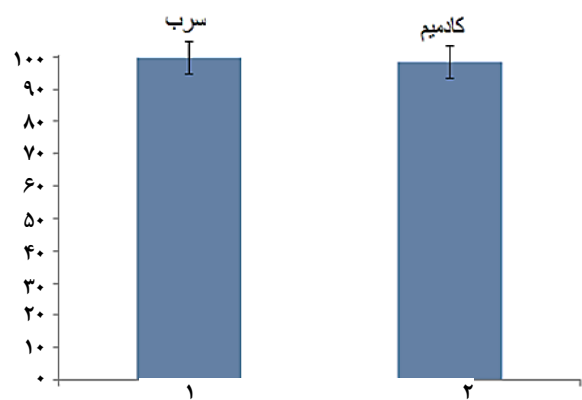


شکل ۱۵ - درصد بازیابی در غلظت ۵ mg/L.

مقایسه کارایی جاذب نانوکامپوزیت ZnO/MnO₂ با نانوذره‌های ZnO و MnO₂
 برای مقایسه کارایی نانوکامپوزیت ZnO/MnO₂ به عنوان جاذب با هر یک از نانوذره‌های تشکیل دهنده آن ZnO و MnO₂ به تنهایی، در حذف آلودگی یون‌های فلزهای سنگین از آب، به ۲۵ میلی‌لیتر نمونه دارای ۱۰ mg/L از هر کدام از یون‌های Pb^{2+} و Cd^{2+} افزوده و کارایی هر سه جاذب در محلول مخلوط یون‌های فلزی در شرایط بهینه هر کدام بررسی شد که نتیجه‌ها در شکل ۱۷ نشان داده شده است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، سنتز نانوکامپوزیت روی اکسید و منگنز دی اکسید و استفاده از آن در اندازه‌گیری سرب و کادمیم در محیط‌های آبی انجام شد. برای تأیید ابعاد نانومتری نانوکامپوزیت روی اکسید و



شکل ۱۶ - درصد بازیابی در غلظت ۱۰ mg/L.

قدردانی

نویسندگان از دانشگاه پیام نور تهران شرق به دلیل همکاری با گروه پژوهشی حاضر قدردانی می‌کنند.

منگنز دی اکسید، تصویر SEM آن گرفته شد. عامل‌های مؤثر مانند غلظت یون فلزی، حجم نمونه، زمان هم زدن، مقدار جاذب و pH برای یون‌های سرب و کادمیم بهینه شد. درصد انحراف استاندارد نسبی (%RSD) برای سرب در غلظت‌های ۵ و ۱۰ mg/L به ترتیب ۴/۶ و ۵/۲٪ و برای کادمیم به ترتیب ۳/۴ و ۱/۷٪ به دست آمد. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، جاذب سنتز شده، کارایی لازم برای جداسازی و اندازه گیری یون‌های سرب و کادمیم را دارد. روش سنتز این نانوجاذب ساده و کم هزینه و جدید بوده و می‌تواند در نمونه‌های حقیقی دیگر هم مورد استفاده قرار گیرد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۱۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۴/۱۱

مراجع

- [1] Aragay G., Merkoci A., [Nanomaterials Application in Electrochemical Detection of Heavy Metals](#), *Electrochim. Acta*, **84**: 49-61 (2012).
- [2] Yang B., Gong Q., Zhao L., Sun H., Ren N., Qin J., Xu J., Yang H., "Preconcentration and Determination of Lead and Cadmium in Water Samples with a MnO₂ Coated Carbon Nanotubes by Using ETAAS", *Desalination*, **278**: 65-69 (2011).
- [۳] فرامرزی ش.، اکبریان بافقی ح.، باجلان ش.، "تولید نانوذرات اکسید روی به روش لیزر کندی و بررسی خواص اپتیکی آن‌ها"، *اولین همایش ملی نانومواد و نانو تکنولوژی*، ۱-۲، (۱۳۹۰).
- [4] Kant Sharma R., Ghose R., [Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles by Homogeneous Precipitation Method and Its Application in Antifungal Activity Against Candida Albicans](#), *Ceram Int.*, **41**: 967-975 (2015).
- [5] Kenneth Reyes M., Dashdorj U., Amarjargal A., Hee Park C., Sang Kim C., [Simple and Rapid Synthesis of Mesoporous Nanosheet-Based ZnO Hierarchical Structure Loaded with Metal Nanoparticles](#), *Ceram Int.*, **41**(2): 2022-2027 (2015)
- [6] Joulazadeh M., Navarrchian A. H., [Ammonia Detection of One-Dimensional Nano-Structured Polypyrrole/Metal Oxide Nanocomposites Sensors](#), *Synthetic Met.*, **210**: 404-411 (2015).
- [7] Karimi M.A., Haghdar Roozbahani S., Asadinia R., Hatefi-Mehrjardi A., Mashhadizadeh M.H., Behjatmanesh-Ardakani R., Mazloum-Ardakani M., Kargar H., Zebajrad S.M., [Synthesis and Characterization of Nanoparticles and Nanocomposite of ZnO and MgO by Sonochemical Method and their Application for Zinc Polycarboxylate Dental Cement Preparation](#), *Int. Nano Lett.*, **1**(1): 43-51 (2011).
- [8] Huang Y., Cheng C.g, Tian X., Zheng B., Xiao D., Choi M. M.F., [Low-Potential Amperometric Detection of Dopamine Based on MnO₂ Nanowires/Chitosan Modified Gold Electrode](#), *Electrochim. Acta*, **89**: 832-839(2013).