

تهیه رزین از کربن فعال اصلاح شده جهت اندازه‌گیری فلز روی (II) در نمونه‌های آب رودخانه‌ی سوین

خالده اقدم^{۱*}، الهام منیری^۲، امیر عبدالله مهرداد شریف^۳ و همایون احمد پناهی^۴

۱- دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال

۲- دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین (پیشوا)

۳- دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال

۴- دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکز

تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۰۶/۰۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۶/۱۱

چکیده

در این مطالعه رزین جدید کی لیت کننده کربن فعال به منظور پیش تغلیظ و اندازه‌گیری یون فلزی روی (II) در نمونه‌های آب واقعی (رودخانه سوین) سنتز گردید. اصلاح کربن فعال از طریق عامل کی لیت کننده ایمینو دی استیک اسید (IDA) انجام گرفت. در سنتز این رزین از حد واسط سیانوریک کلراید استفاده شد. تأیید ساختار رزین سنتزی از طریق طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) انجام گرفت. عوامل موثر بر میزان جذب، از جمله pH، مدت زمان تماس با جاذب، حضور یون‌های مزاحم و ظرفیت جاذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که pH بهینه، درصد بازیافت و ظرفیت رزین به ترتیب عبارت از: ۶/۵، ۹۸/۹ درصد و ۶۶/۶ میلی گرم بر گرم رزین می باشد. غلظت یون Zn(II) بعد از پیش تغلیظ، توسط طیف سنجی جذب اتمی شعله (FAAS) مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. جاذب فوق ظرفیت بالا (۶۶/۶ میلی گرم بر گرم) در جذب یون روی (II) از نمونه‌های آب محیط طبیعی را داراست.

واژگان کلیدی

یون روی، کربن فعال اصلاح شده، ایمینو دی استیک اسید (IDA)، پیش تغلیظ.

مقدمه

فعل و انفعالات بیولوژیکی در انسان و حیوان ضروری می‌باشد و در عملکرد بسیاری از سیستم‌های آنزیمی نقش دارد (Frassinetti et al., 2006).

روی در بسیاری از موارد غیر سمی تلقی می‌شود و لیکن سمیت مزمن می‌تواند ایجاد نماید. از جمله ترکیبات بسیار سمی روی، کلرید روی (II) ($LD_{50}=350 \text{ mg/kg}$) می‌باشد که مقادیر زیاد آن سبب از کار افتادگی کلیه‌ها می‌گردد (Frassinetti et al., 2006). این یون یکی از آلاینده‌های مهم آب بوده و معمولاً از منابعی مانند معادن فلز، پساب کارخانه‌ها، صنایع نساجی، کاغذسازی و داروسازی، کارگاه‌های فولادسازی وارد محیط می‌شود. بدین خاطر شناسایی روی در نمونه‌های محیط زیستی از جمله آب‌های طبیعی، فاضلاب‌ها و نمونه‌های خاک از اهمیت زیادی برخوردار است. سازمان بهداشت جهانی (WHO) غلظت مجاز روی در آب‌های آشامیدنی را ۵ میلی‌گرم در لیتر معرفی کرده است. رودخانه سوین یکی از رودخانه‌های استان آذربایجان شرقی، شهرستان سراب است و از ارتفاعات سیلان سرچشمه می‌گیرد و ضمن عبور از روستای سوین در جهت جنوب جریان می‌یابد. این رودخانه نقش مهمی در تغذیه سفره‌های زیرزمینی در شرق و جنوب شرقی شهرستان سراب داشته و به عنوان منبع آب درآبیاری اراضی کشاورزی در منطقه مؤثر می‌باشد.

هدف از این تحقیق سنتز رزین کربن فعال با توانایی بالا در جذب یون‌های آلاینده همچون روی است، ابتدا شرایط بهینه توسط نمونه‌های آزمایشگاهی به دست آمده و سپس این رزین برای نمونه‌های واقعی همچون آب رودخانه سوین مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

در اسفند ماه سال ۱۳۸۸ از پایین دست رودخانه سوین واقع در شهرستان سراب در موقعیت جغرافیایی $31^{\circ} 31' 35''$ شمالی و $43^{\circ} 16' 51''$ شرقی نمونه برداری انجام و پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، غلظت یون روی توسط دستگاه جذب اتمی شعله VARIAN-AA240 با شعله استیلن - هوا تعیین گردید. مشخصات کربن فعال به کار برده شده در این پژوهش در جدول (۱) ارائه گردیده است (Mohan & chander., 2001).

با توجه به گسترش روز افزون صنایع و به تبع آن افزایش آلودگی‌های محیط زیستی، نیاز هر چه بیشتری نسبت به حفظ منابع محیط زیستی در مقابل این آلودگی‌ها احساس می‌شود. در این میان آلودگی اکوسیستم‌های آبی از اهمیت قابل توجهی برخوردار است. همچنین در میان عوامل آلاینده آب‌ها، فلزات سنگین (Marshall & Mottola, 1983, Roldan et al., 2003) باتأثیرمستقیم بیولوژیکی (Gurnani et al., 2003a) بر بدن انسان می‌توانند بسیار خطر آفرین باشد. برخی از فلزهای سنگین حتی در غلظت‌های پایین برای موجودات آبی و انسان سمی و خطرناک می‌باشد که یون روی از جمله آن‌هاست. زمانی که غلظت این فلزها از حد تشخیص دستگاه‌های اندازه‌گیری پایین‌تر باشد، جهت سنجش میزان آن‌ها از پیش تغلیظ استفاده می‌شود. روش‌های معمول جداسازی و پیش‌تغلیظ یون‌های فلزی عبارتند از: هم‌رسوبی (Cerutty et al., 2005)، تعویض یونی (Camel, 2003, Divrikli et al., 2007, Duran, et al., 2006)، استخراج مایع-مایع (Millis & Thurman, Nishihama et al., 2001). این روش‌ها اغلب به مقدار زیادی نیازمند ماده است. در حال حاضر استخراج فاز جامد (Solid phase extraction) بهترین روش برای جداسازی و پیش‌تغلیظ چندین عنصر به صورت همزمان است زیرا توانایی کنترل pH، فاکتور پیش‌تغلیظ بالا را داشته و به منظور جذب یون، راندمان مناسبی دارد. بنابراین استخراج فاز جامد (Dmitrienko et al., 2002, Gurnani et al., 2003b) برای ایزوله کردن و پیش‌تغلیظ آنالیت‌های هدف، پاک کردن نمونه‌ها (رفع و تداخل) در داروسازی، پزشکی، محیط زیست و مواد شیمیایی همچنین برای اندازه‌گیری یون‌های فلزی به کار می‌رود. پلاسمای جفت شده القایی (Inductively coupled plasma) به دلیل هزینه بالا، کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد و بیشتر از اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله (FAAS) استفاده می‌شود (Divrikli et al., 2007, Narin et al., 2006, Price et al., 2002). Zn(II) یکی از آلاینده‌های محیط زیست است. روی در طبیعت بیشتر بصورت سولفید روی یافت می‌شود. این عنصر برای انجام

جدول ۱- مشخصات کامل کربن فعال به کار برده شده در سنتز رزین

۱۲/۰۱ گرم بر مول

درصد < 1
درصد < 0.5
درصد < 0.2
میلی گرم بر لیتر < 100
میلی گرم بر لیتر < 300
میلی گرم بر لیتر < 10
میلی گرم بر لیتر < 10
درصد > 30
درصد < 1

جرم مولکولی

نیتریک اسید
ماده حل شونده در آب
اتانول
سولفات (SO_4)
آهن (Fe)
سرب (Pb)
روی (Zn)
جذب سطحی n-هگزان
پسماند حاصل از احتراق در دمای ($600^{\circ} C$)

ضایعات خشک

اندازه ذرات

درصد ≤ 10 $\mu m 100 >$

گردید تا یون جذب شده توسط رزین به داخل اسید واجذب گردد. محلول زیر صافی برای تعیین غلظت روی جذب شده، توسط دستگاه جذب اتمی مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین درصد جذب در محدوده pH برابر ۶/۵ رخ داد.

به منظور بررسی اثر طول زمان تماس یون روی با رزین بر میزان جذب یون فلزی توسط رزین، به ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۶۰ میلی گرم در لیتر یون روی در pH بهینه (۶/۵)، مقدار ۰/۰۵ گرم رزین اضافه گردید. نمونه های آن در داخل هفت ارلن در زمان های مختلف بین ۵ الی ۱۲۰ دقیقه در دمای محیط هم زده شد. محلول زیر صافی توسط دستگاه جذب اتمی مورد سنجش قرار گرفت.

برای بررسی ظرفیت رزین جهت جذب یون روی در دمای ثابت ۲۰ درجه سانتی گراد، به ۱۰۰ میلی لیتر از محلول هایی با غلظت های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ میلی گرم در لیتر از یون روی در pH بهینه (۶/۵)، مقدار ۰/۱ گرم رزین اضافه گردید و در دمای ثابت ۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت هم زده شد. محلول زیر صافی با دستگاه جذب اتمی مورد سنجش قرار گرفت.

برای بررسی اثر یون های مزاحم بر میزان جذب یون روی توسط رزین، به روی ۱۰۰ میلی لیتر از محلول هایی که غلظت آن

ها نسبت به یون روی (II) و هر کدام از یون های Mn^{2+} , Ag^+ , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , K^+ , Ca^{2+} ، ۱۰ میلی گرم در لیتر در pH بهینه (۶/۵) بود، مقدار ۰/۱ گرم رزین اضافه گردید و در داخل ۱۰ ارلن به مدت ۳ ساعت هم زده شد. محلول زیر صافی برای تعیین غلظت یون روی، با دستگاه جذب اتمی شعله VARIAN-AA240 با شعله استیلن- هوا سنجش گردید. از دستگاه طیف سنج (Perkin Elmer) FT-IR مدل Spectru GX برای شناسایی رزین سنتز شده استفاده گردید.

به منظور پیش تغلیظ نمونه های آب رودخانه سوین، در ابتدا نمونه های برداشت شده، در سه تکرار با دستگاه طیف سنجی جذب اتمی شعله برای بررسی یون آلاینده روی مورد سنجش قرار گرفت. میانگین غلظت یون روی در نمونه آب ۰/۰۱۷ میلی گرم بر لیتر بود. pH نمونه واقعی روی ۶/۵ تنظیم گردید. به مقدار ۰/۱ گرم از رزین به آن اضافه شد و به مدت ۱ ساعت هم خورد پس از صاف کردن نمونه عمل واجذب یون جذب شده توسط ۱۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۰/۵ مولار انجام گرفت این مرحله ۳ بار تکرار شد. در مرحله بعدی، داخل نمونه های آب رودخانه سوین یکبار غلظت ۰/۰۵ میلی گرم بر لیتر، یکبار هم غلظت ۰/۰۱ میلی گرم بر لیتر از یون روی اضافه کرده و به همراه ۰/۱ گرم از رزین سنتزی به مدت ۱ ساعت هم زده شد. پس از صاف نمودن نمونه ها، عمل واجذب با نیتریک اسید ۰/۵ مولار انجام گرفت برای تعیین غلظت یون روی زیر صافی توسط دستگاه جذب اتمی مورد ارزیابی قرار گرفت این مرحله هم در سه بار تکرار انجام شد. بررسی های آماری نتایج بدست آمده توسط نرم افزار SPSS، و با استفاده از آنالیز واریانس بک طرفه ANOVA و آزمون Tukey انجام پذیرفت. جهت بررسی میزان غلظت یون روی، در نمونه های مختلف قبل و بعد از پیش تغلیظ و بعد از اضافه کردن مقادیر مشخص از یون روی به آب رودخانه (۰/۰۵ و ۰/۰۱ میلی گرم بر لیتر)، از دو آزمون ANOVA و Tukye استفاده گردید. در هر دو آزمون (Pvalue < ۰/۰۵) بود.

رزین کی لیت کننده کربن فعال توسط کوپل آن با عامل کی لیت کننده ایمینو دی استیک اسید (IDA) به منظور جذب یون فلزی روی (II) سنتز گردید. برای این منظور ۵ گرم از کربن فعال به مدت ۴۸ ساعت در تماس با محلول ۲ درصد نیتریک اسید در دمای اتاق قرار داده شد. نیتریک اسید باعث خروج ناخالصی ها از ساختار کربن فعال و آماده سازی گروه های عاملی OH موجود در ساختمان کربن را برای واکنش (اکسیداسیون) شد و سپس محلول صاف گردید و کربن روی صافی، با آب مقطر شستشو داده شد تا pH محلول زیر صافی به حدود ۵/۵ الی ۶ رسید. کربن در دمای اتاق خشک گردید و سپس مدت ۱۰ ساعت با محلول ۲ درصد وزنی-حجمی سیانوریک کلراید به همراه ۴۰ دی اکسان و زایلن در دمای اتاق هم زده شد تا نمونه کربن به صورت سوسپانسیون درآمد. سیانوریک کلراید نقش حد واسط را بین گروه های عاملی OH از کربن و عامل کی لیت کننده (IDA) بازی می کند. برخی از سیانوریک کلراید ها از طریق پیوند کووالانسی جذب کربن می شوند، برخی دیگر بصورت فیزیکی در سطح کربن باقی می مانند یعنی جذب شیمیایی کربن نمی شوند. بعد از صاف و خشک شدن، نمونه های کربن به مدت ۲۴ ساعت درون محلول پترولیم اثر قرار داده شد. برای خروج سیانوریک کلراید هایی که جذب شیمیایی کربن نشده اند از حلال پترولیم اثر استفاده می گردد. سپس کربن صاف و خشک شد. در مرحله بعد کربن داخل محلولی از بافر سدیم استات ۰/۱ مولار با pH=۵، ایمینودی استیک اسید (IDA) و نیترات روی (II) قرار گرفت و به مدت ۱۲ ساعت هم زده شد. کربن صاف گردید و توسط هر یک از محلول های بافر سدیم استات ۰/۱ مولار، محلول NaCl ۰/۱ مولار و آب مقطر، به مدت ۳۰ دقیقه بطور جداگانه هم زده شد. سپس محلول صاف گردیده و رزین به دست آمده طی ۳ مرحله با ۱۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۰/۵ مولار شستشو داده شد و هر بار به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. عمل شستشو توسط محلول نیتریک اسید ۰/۵ مولار در ۳ مرحله ۲ ساعته انجام پذیرفت. جهت واجذب یون فلزی از رزین سنتزی، شستشوی کربن فعال توسط محلول نیتریک اسید ۰/۵ مولار انجام داده شد. یعنی اسید نیتریک یون روی را از میان چنگک های IDA خارج کرده و خروج آن سبب بجای ماندن حفره ای درست هم اندازه و هم شکل یون روی می شود. رزین حاصله با داشتن این حفره توانایی جذب یون های روی بعدی را بطور اختصاصی دارا می باشد. در نهایت رزین حاصله با آب مقطر دو بار تقطیر شستشو داده شد تا pH پساب به حدود خنثی رسید. بعد از اتمام سنتز رزین کربن فعال جهت اطمینان از درستی سنتز، رزین خشک شده با استفاده از FT-IR (طیف سنج IR مادون قرمز مجهز به فوریه ترانسفور) مورد بررسی واقع شد. نمونه ها در داخل ظروف در دار و به دور از رطوبت در جای خشک برای انجام مراحل بعدی نگهداری شد (Kiran et al., 2007, Kadri vel et al., 2003).

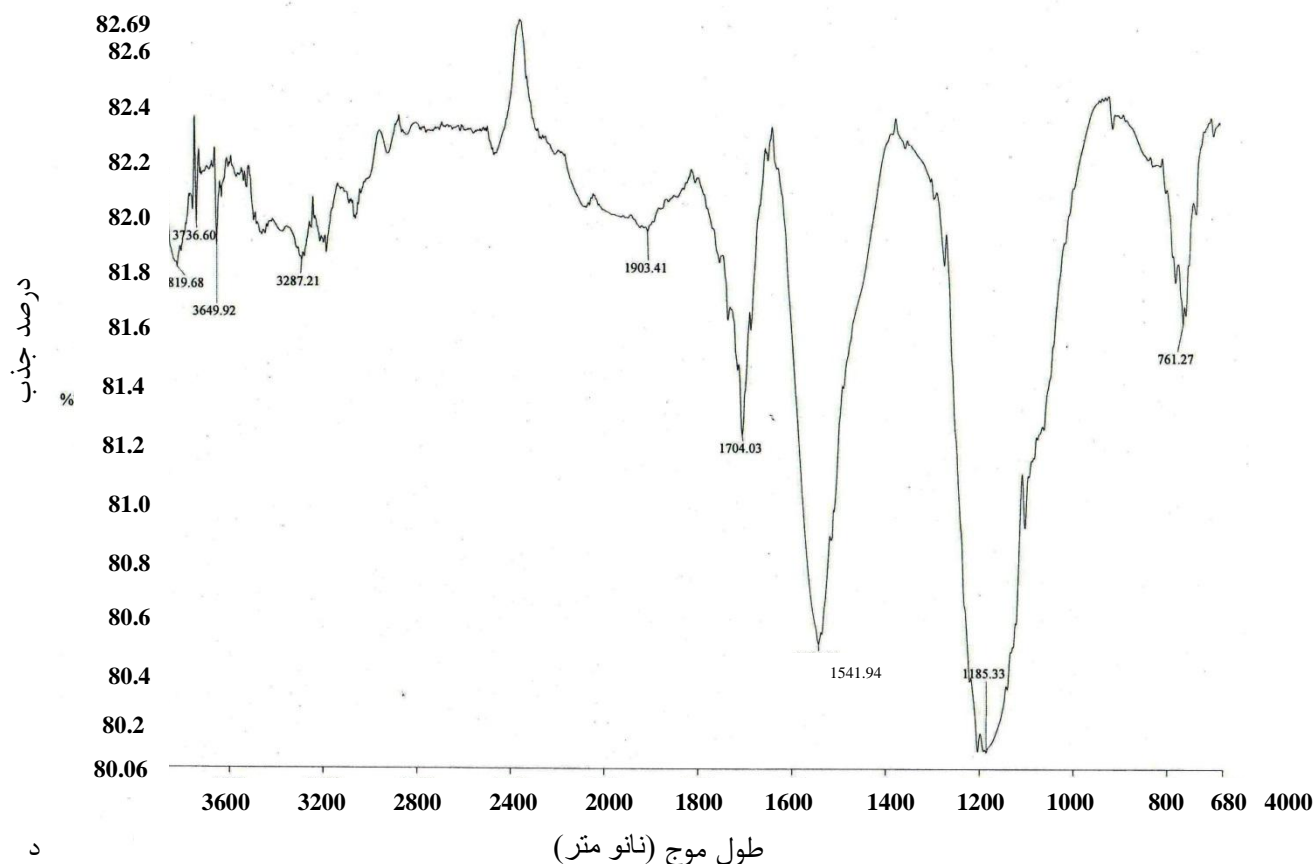
به منظور تعیین pH بهینه برای جذب یون روی توسط رزین سنتزی، ۱۰۰ میلی لیتر محلول حاوی ۱ میلی لیتر از استوک ۵۰ میلی گرم بر لیتر یون روی که pH آن توسط بافر های ۰/۰۱ مولار (اسید استیک- استات سدیم) و (دی سدیم هیدروژن سولفات- سدیم هیدروژن سولفات) در گستره ۳/۵ تا ۹ تثبیت شده بود، ۰/۱ گرم رزین اضافه شد. مخلوط توسط همزن در دمای محیط به مدت ۴ ساعت هم خورد. سپس مخلوط صاف شده و رزین به دست آمده با ۱۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۰/۵ مولار به مدت ۳ ساعت شستشو

نتایج

محدوده طول موج ۱۷۱۵/۷۸ تأییدی بر اضافه شدن ایمینو دی استیک اسید روی ترکیب کربن فعال - سیانوریک کلراید می باشد.

نتایج مربوط به طیف سنجی FT-IR کربن فعال اصلاح شده با حد واسط سیانوریک کلراید در شکل (۱) آورده شده است. اوجی که در طول موج ۱۷۰۴/۰۳ دیده می شود مربوط به اضافه شدن سیانوریک کلراید بر روی بدنه ی کربن فعال می باشد.

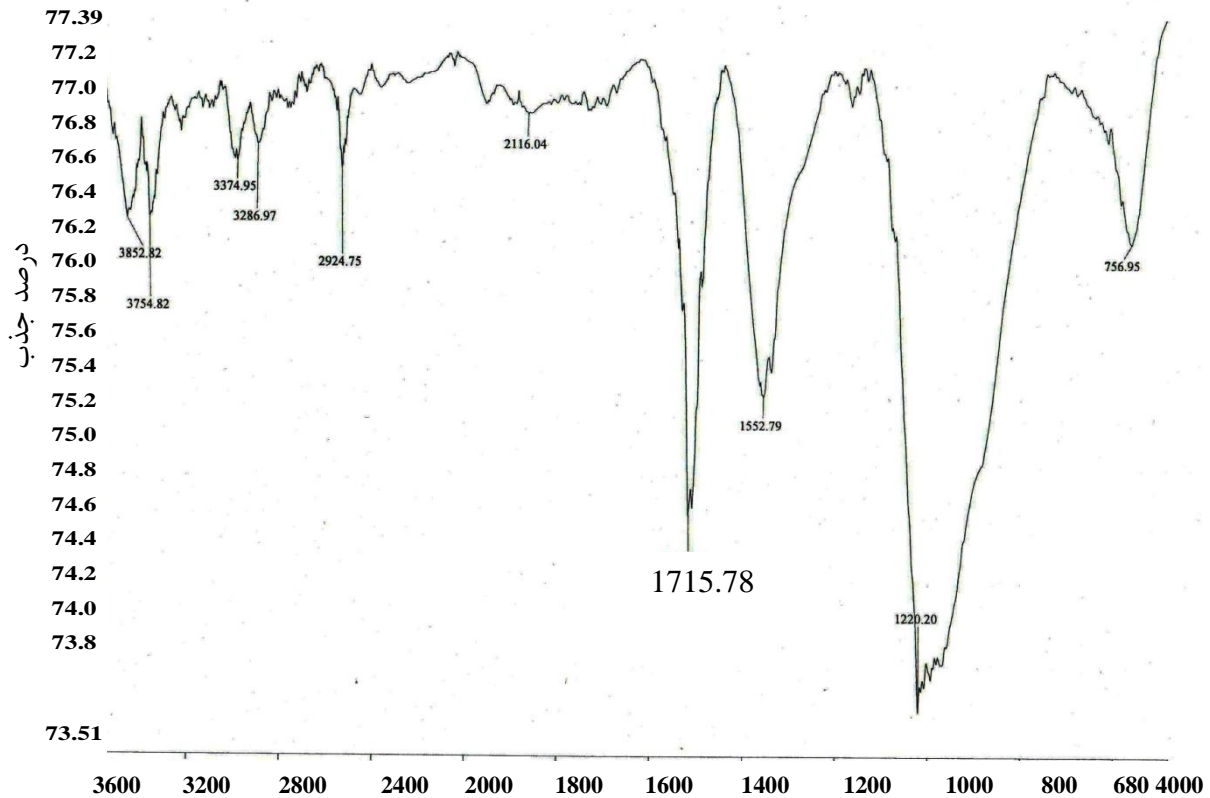
نتایج مربوط به طیف کربن فعال اصلاح شده با حدواسط سیانوریک کلراید و همینطور طیف مربوط به کربن فعال اصلاح شده با حدواسط سیانوریک کلراید که با ایمینودی استیک اسید کوپل شده در شکل (۲) ارائه شده است. بر اساس این نتایج، اوج نمایان شده در طول موج ۱۷۰۴/۰۳ اضافه شدن سیانوریک کلراید بر روی بدنه ی کربن فعال را تایید می کند. همچنین اوج نمایان شده در



شکل ۱- طیف FT-IR کربن - سیانوریک کلراید در pH=۶/۵

به اضافه شدن ایمینو دی استیک اسید به ترکیب کربن فعال - سیانوریک کلراید می باشد.

نتایج مربوط به طیف سنجی FT-IR کربن فعال - سیانوریک کلراید و ایمینو دی استیک اسید در شکل (۲) آورده شده است. در این شکل اوج نمایان شده در ناحیه طول موج ۱۷۱۵/۷۸ نانو متر مربوط

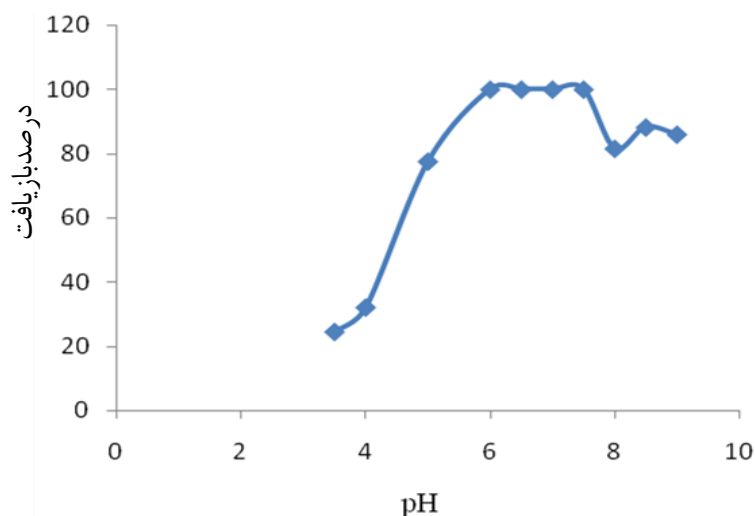


شکل ۲- طیف FT- IR کربن فعال - سیانوریک کلراید - ایمینو دی استیک

اسید

حداکثر مقدار خود یعنی ۹۸/۹ درصد رسیده و بعد از آن رفته رفته با افزایش pH (های قلیایی) روند کاهشی جذب را مشاهده می‌شود. بنابر این بهترین pH برای حداکثر جذب، $pH= 6/5$ می‌باشد.

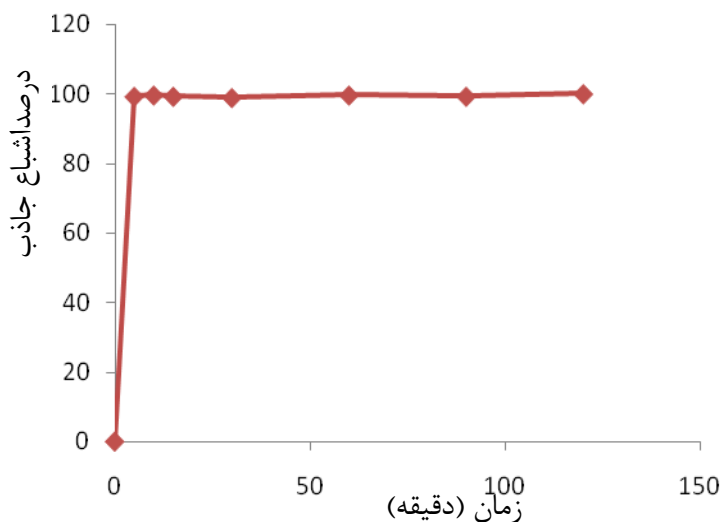
در شکل (۳) نتایج مربوط به تعیین pH بهینه در جذب یون روی توسط رزین سنتزی کربن فعال نشان داده شده است. نتایج بدست آمده نشان داد که با افزایش pH از حدود ۳ تا ۶، میزان جذب روند صعودی داشته به عنوان نمونه در $pH= 3/8$ میزان جذب حدود ۲۰ درصد می‌باشد با افزایش pH در $pH= 6/5$ به



شکل ۳- اثر تغییرات pH بر میزان جذب یون Zn(II) توسط رزین سنتزی کربن فعال

صورت گرفته و با گذشت زمان میزان تغییرات جذب روند تقریباً ثابتی را طی کرده است. بنا بر این جاذب سنتزی می‌تواند حداکثر جذب را در حداقل زمان داشته باشد.

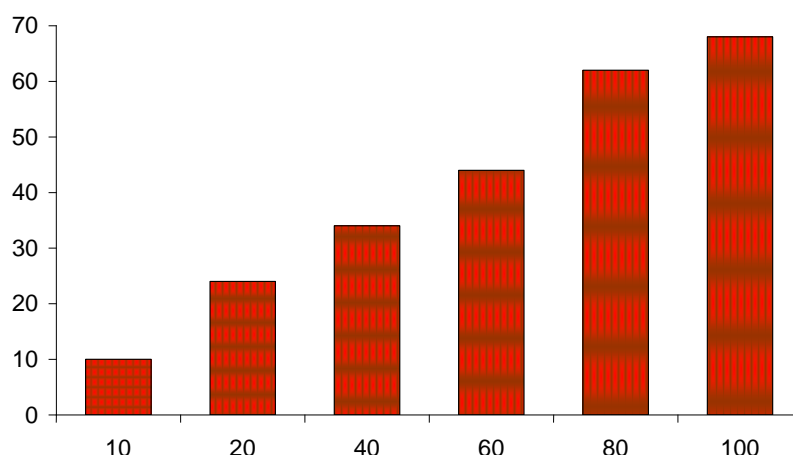
نتایج اثر طول مدت زمان بر روی درصد اشباع رزین کربن فعال در شکل (۴) نشان داده شده است. این نتایج حاکی از آن است که در همان ۵ دقیقه اول حداکثر جذب (۱۰۰ درصد) توسط رزین



شکل ۴- اثر طول مدت زمان بر درصد اشباع رزین سنتزی کربن فعال

یون روی نیز از حدوداً ۱۰ میلی‌گرم بر گرم به حداکثر ۶۶/۶ میلی‌گرم بر گرم می‌رسد. بر این اساس ظرفیت جذب رزین سنتزی زمانی که ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از یون روی در محیط آبی وجود دارد برابر ۶۶/۶ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد.

شکل (۵) نشان دهنده نتایج ظرفیت جذب رزین سنتزی کربن فعال در دمای ثابت ۲۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت‌های مختلف یون فلز روی می‌باشد. بر اساس این شکل با افزایش غلظت اولیه یون روی در محیط آبی از ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر میزان جذب



شکل ۵- ظرفیت جذب رزین سنتزی کربن فعال در دمای ثابت و غلظت‌های مختلف یون روی Zn(II)

در جدول (۲) نتایج مربوط به مزاحمت یون‌های مختلف در اندازه‌گیری یون روی، در محلول‌های حاوی ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر یون روی همراه با ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر از یون مزاحم است ارائه شده است. بر این اساس میزان عملکرد اختصاصی رزین سنتزی در جذب یون مورد نظر روی از محیط آبی بررسی می‌شود. بر اساس نتایج بدست آمده در این جدول مشاهده گردید، بیشترین مزاحمت در میزان جذب روی توسط جاذب سنتزی، مربوط به یون Ca(II) با ۶/۴۷ درصد کاهش جذب می‌باشد. همچنین یون Mn به میزان ۴/۳۱ درصد، یون Hg به میزان ۳/۷ درصد و یون Cd به میزان ۲/۴۷ درصد باعث کاهش جذب فلز روی شده‌اند. و دیگر یون‌ها از جمله (K(II) ، Cu(II) ، Co(II) ، Mg(II) ، Fe(II)) مزاحمتی در جذب روی توسط رزین سنتزی نداشتند.

در جدول (۲) نتایج مربوط به مزاحمت یون‌های مختلف در اندازه‌گیری یون روی، در محلول‌های حاوی ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر یون روی همراه با ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر از یون مزاحم است ارائه شده است. بر این اساس میزان عملکرد اختصاصی رزین سنتزی در جذب یون مورد نظر روی از محیط آبی بررسی می‌شود. بر اساس نتایج بدست آمده در این جدول مشاهده گردید، بیشترین مزاحمت در میزان جذب روی توسط جاذب سنتزی، مربوط به یون Ca(II) با

جدول ۲- نتایج مربوط به اثر حضور یون‌های مزاحم در میزان جذب یون روی توسط رزین سنتزی کربن فعال

میزان درصد کاهش جذب روی	غلظت یون Zn در محلول زیر صافی (میلی‌گرم بر لیتر)	یون مزاحم
-	۳/۵	Fe (II)
-	۳/۵	Mg (II)
-	۳/۵	Co (II)
-	۳/۵	Cu (II)
۶/۴۷ درصد	۳/۹۲	Ca (II)
۲/۴۷ درصد	۳/۶۶	Cd (II)
۴/۳۱ درصد	۳/۷۸	Mn (II)

-	۲/۱۶	Ag (I)
۳/۷ درصد	۳/۷۴	Hg (II)
-	۳/۵	K (I)

است یون فلزی Zn(II) را با فاکتور پیش تغلیظ ۱۰ و میزان بازیافت ۹۸/۹ درصد جذب نماید.

نتایج مربوط به پیش تغلیظ نمونه آب رودخانه سوین (آب واقعی) در جدول (۳)، نشان دهنده آن است که رزین سنتزی کربن فعال قادر

جدول ۳- نتایج حاصل از پیش تغلیظ نمونه آب رودخانه سوین (آب واقعی)

متغیرها	نمونه آب رودخانه قبل از پیش تغلیظ	بعد از پیش تغلیظ	بعد از اضافه کردن ۰/۰۰۵ میلی گرم بر لیتر از فلز روی	بعد از اضافه کردن ۰/۰۱ میلی گرم بر لیتر از فلز روی
میانگین غلظت روی بر حسب میلی گرم بر لیتر	۰/۰۱۷	۰/۱۷۸	۰/۲۲۳	۰/۲۶۸
درصد بازیافت	-	۹۸/۹	۹۷	۹۵/۷
فاکتور پیش تغلیظ	-	۱۰	۱۰	۱۰

توسط رزین که شامل pH، زمان تماس رزین سنتزی با یون فلزی، ظرفیت رزین و اثر یون های مزاحم نشان داد، pH بهینه برای جذب یون فلزی توسط رزین کربن فعال بر اساس شکل (۳) مقدار pH بهینه برای جذب یون روی توسط رزین برابر ۶/۵ بوده و در این pH بازیافت ۱۰۰ درصدی از رزین سنتزی کربن فعال صورت گرفت. رزین سنتزی مورد بررسی در pHهای مختلف توانایی جذب یون روی را دارد. لیکن میزان جذب در pHهای مختلف متفاوت است. در بررسی جذب یون های فلزی توسط کربن فعال، بیشترین میزان جذب یون روی توسط کربن فعال، در pH حدود ۶ بود (Kiran et al., 2007). به نظر می رسد جذب یون وابسته به pH محلول است و بهترین pH برای جذب یون فلزی pH حدود خنثی و کمی اسیدی باشد. در محیط های شدیداً اسیدی به دلیل افزایش یون های مثبت هیدروژن در محیط، این یون ها با یون فلزی بر سر ایجاد پیوند با جفت الکترون نا پیوندی گروه عاملی رقابت می کنند. در نتیجه میزان جذب یون های فلزی توسط جفت الکترون های نا پیوندی کاهش می یابد (Mohan, et al., 2001). در نتیجه میزان جذب فلز توسط رزین سنتزی کاهش می یابد. در محیط های بازی (pHهای بالاتر از ۶/۵) تغییرات بار منفی در روی سطح رزین وجود دارد بطوری که یون های فلزی به علت غلظت بالای آنیون های هیدروکسید (OH⁻) در محیط رسوب می کنند و این وضعیت مانع از تماس یون فلزی با رزین می گردد. لذا همانطور که در شکل (۳) مشاهده می شود از pHهای خیلی اسیدی به سمت pHهای حدود ۶/۵ افزایش جذب و از pHهای ۶/۵ تا ۹ به تدریج کاهش جذب روی می دهد. در واقع بهترین

نتایج آزمون ANOVA نشان داد بین غلظت یون روی جذب شده در نمونه های آب رودخانه، با غلظت های متفاوت از یون روی (۰/۰۰۵ و ۰/۰۱ میلی گرم بر لیتر) اختلاف معنی دار آماری وجود دارد (Pvalue < 0/05). یعنی با تغییر غلظت روی در آب، جاذب سنتزی مقادیر متفاوتی (۹۷ درصد و ۹۵/۷ درصد) از یون روی را جذب خود می کند. همچنین غلظت یون روی در نمونه های آب رودخانه در قبل و بعد از پیش تغلیظ متفاوت بود. این غلظت، بعد از عمل پیش تغلیظ ۱۰ برابر غلظت روی، پیش از عمل پیش تغلیظ بود. بر اساس آزمون Tukey بین غلظت های مختلف روی، در نمونه های مختلف از آب رودخانه اختلاف معنی دار آماری وجود داشت (Pvalue < 0/05).

بحث و نتیجه گیری

گروه های عاملی مربوط به حد واسط سیانوریک کلراید و عامل کلیت کننده ایمینو دی استیک اسید در رزین سنتز شده با توجه به طیف FT-IR مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱ و ۲). نتایج به دست آمده از این طیف نشان داد که گروه های عاملی مذکور در رزین سنتزی جایگزین شده اند. همان طوری که در شکل (۱) مشاهده می شود در طیف مربوط به تماس کربن با حد واسط سیانوریک کلراید ناحیه ۱۷۰۴ مربوط به باند کششی (C=N) می باشد که مبین اضافه شدن سیانوریک کلراید روی کربن است. همچنین بر اساس شکل (۲) باند اضافی در ناحیه ۱۷۱۵/۷۸ مربوط به گروه کربنیل استری (C(=O)O) می باشد که خود مبین اضافه شدن گروه کلیت کننده ایمینو دی استیک اسید به روی حد واسط می باشد. بررسی پارامترهای تأثیر گذار بر میزان جذب یون روی

بجای یون روی جذب کربن گردد. میزان این مزاحمت به میزان شباهت یون مزاحم و یون روی از نظر اندازه و شکل و بار یون‌ها بستگی دارد. یعنی هر مقدار شباهت دو عنصر بیشتر باشد مزاحمت ایجاد شده از طرف یون‌های دیگر در جذب یون روی توسط رزین سنتزی کربن فعال بیشتر خواهد بود. در چنین وضعیتی این امکان به وجود می‌آید که رزین سنتزی به جای جذب یون روی یون‌های مشابه آن را جذب نموده و در نتیجه درصد جذب روی کاهش می‌یابد. در تحقیقی که روی حذف اختصاصی یون $Fe(III)$ در حضور یون‌های $Al(III)$ و $Mn(II)$ صورت گرفت. مشاهده شد که یون $Al(III)$ به دلیل شباهت زیاد از نظر شکل و شعاع اتمی به یون $Fe(III)$ باعث ایجاد مزاحمت در جذب آهن شده و جذب آن را از ۱۷/۵۰ به ۱۲/۹۰ رساند، در حالیکه یون $Mn(II)$ به دلیل عدم تشابه به یون آهن، مزاحمتی در جذب آهن نداشته است (Birlik & Karabork., 2007). در بررسی جذب روی از نمونه آب رودخانه سوین بر اساس جدول (۳) مشخص شد که رزین سنتزی قادر است یون روی را از نمونه آب رودخانه در شرایط $pH=6/5$ و زمان تماس ۶۰ دقیقه و دمای ثابت ۲۰ درجه سانتی‌گراد) با فاکتور پیش تغلیظ ۱۰ جذب نماید و میزان بازیافت آن ۹۸/۹ درصد می‌باشد. پس با توجه به قدرت جذب بالای رزین و اختصاصی عمل کردن آن در جذب یون فلزی روی، می‌تواند جاذب مناسبی جهت حذف یون فلزی از محیط آبی باشد. نتایج این پژوهش حاکی از آن بود که رزین سنتزی در غلظت‌های بالای فلز روی هم قادر به جذب آن می‌باشد. بطوری که میزان بازیافت آن بعد از اضافه کردن ۰/۰۰۵ و ۰/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر از یون روی به نمونه واقعی به ترتیب ۹۷ درصد و ۹۵/۷ درصد بود. آزمون ANOVA نشان داد که بین مقادیر غلظت یون روی جذب شده در نمونه‌های مختلف از آب رودخانه، با غلظت‌های متفاوت از یون روی (۰/۰۰۵ و ۰/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر) اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد ($P < 0/05$). یعنی با تغییر غلظت یون روی در آب، جذب سنتزی مقادیر متفاوتی (۹۷ درصد و ۹۵/۷ درصد) از یون روی را جذب خواهد کرد. همچنین غلظت یون روی در نمونه‌های آب رودخانه در قبل و بعد از پیش تغلیظ متفاوت بود، بطوریکه این غلظت در بعد از عمل پیش تغلیظ ۱۰ برابر غلظت یون پیش از عمل تغلیظ می‌باشد. جهت تست دو به دوی داده‌ها از آزمون Tukey استفاده شد طبق جدول (۳) ($Pvalue < 0/05$) بیانگر اینست که بین غلظت‌های یون روی، قبل و بعد از پیش تغلیظ و بعد از اضافه کردن غلظت معینی از یون روی در نمونه، اختلاف معنی‌دار در سطح معنی‌داری ۰/۰۵ وجود دارد.

درصد جذب در pH ‌های خنثی و اندکی اسیدی اتفاق می‌افتد. بهترین مدت زمان تماس یون فلزی با رزین سنتزی جهت جذب یون بر اساس شکل (۴) در ۵ دقیقه اول تماس یون فلزی با رزین کربن فعال میزان جذب به سرعت زیاد گردید و به بیشترین مقدار خود رسید. بعد از آن تغییرات میزان جذب نسبت به زمان روند تقریباً ثابتی را طی نمود. نتایج تحقیقی که روی میزان جذب فلز سنگین روی (II) از محیط‌های آبی توسط کربن فعال صورت گرفت نشان داد که از زمان صفر تا ۱۰ یا ۱۵ دقیقه اول تماس کربن فعال با فلز روی جذب روند افزایشی و از زمان ۲۰ تا ۱۲۰ دقیقه میزان جذب فلز توسط کربن فعال روند ثابتی داشته (Kadirvel, et al., 2003). به نظر می‌رسد رزین کربن فعال قادر است در مدت زمان کوتاه تماس خود با یون فلزی بیشترین میزان جذب را از خود نشان دهد و نیازی به زمان طولانی تماس بین رزین کربن فعال و یون فلزی نیست. در پژوهش حاضر نیز، در ۵ دقیقه اول تماس رزین با یون روی بیشترین میزان جذب صورت گرفت و با افزایش زمان روند تغییرات جذب تقریباً ثابت ماند شکل(۴). همچنین ظرفیت رزین سنتزی کربن فعال جهت جذب یون روی ۶۶/۶ میلی‌گرم بر گرم رزین می‌باشد شکل(۵). یعنی هر گرم از رزین در دمای ثابت ۲۰ درجه سانتی‌گراد توانایی جذب ۶۶/۶ میلی‌گرم از یون روی را به طور اختصاصی داراست. میزان جذب روی توسط رزین تابعی از تغییرات دما بوده و با افزایش یا کاهش دما ظرفیت جذب آن توسط رزین تغییر می‌یابد (Kiran et al., 2007). طی تحقیقاتی که بر جذب فلز روی توسط کربن فعال انجام گرفت از دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد به بالا با افزایش دما درصد جذب روی افزایش می‌یابد. ولی از دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به بالا، افزایش جذب روی کند می‌شود و در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به حداکثر مقدار خود می‌رسد (Kiran, et al., 2007). احتمالاً افزایش دما سبب افزایش انرژی و تحرک یون‌ها شده و در نتیجه احتمال برخورد و تماس یون فلزی با رزین کربن فعال زیاد می‌شود و بدین ترتیب میزان جذب یون توسط رزین افزایش می‌یابد. برای اندازه‌گیری ظرفیت رزین در یک دمای مشخص باید دمای محیط در حین عمل جذب ثابت نگه داشته شود. در بررسی حاضر اثر یون‌های مزاحم در میزان جذب یون روی توسط رزین کربن فعال مشاهده گردید جدول (۲). که برخی از یون‌ها از جمله $Ca(II)$ $Hg(II)$ $Ag(II)$ $Mn(II)$ $Cd(II)$ درصد جذب روی توسط رزین را به میزان زیادی کاهش می‌دهند. و برخی هم ($Fe(II)$ ، $Mg(II)$ ، $Co(II)$ ، $Cu(II)$ ، $K(II)$)، اثری در میزان جذب روی بوسیله رزین نداشت. بیشترین مزاحمت مربوط به یون کلسیم بود که جذب یون روی را به میزان ۶/۴۷ درصد کاهش داد. چون شباهت کلسیم به یون بیشتر بوده و توانسته

منابع

- Birlik O., E. & Karabork, M. 2007. Hacettepe. Journal of Biological Chemistry, 35: 195-202.
- Camel, V. 2003. Solid phase extraction of trace elements spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 58(7): 1177-1233.
- Cerutti, S., Martinez, L.D. & Wuilloud, R.G. 2005. Knotted reactors and their role in flow-injection on-line based detectors. Application spectrophotometry Review, 40: 71-101.
- Divrikli, U., Akdogan, A., Soylak, M. & Elci, L. 2007. Solid-phase extraction of $Fe(III)$, $Pb(II)$ and $Cr(II)$ in environmental samples on amberlit XAD-7 and their determinations by flame atomic absorption spectrometry. Journal of Hazardous Materials, 149: 331-337.
- Duran, C., Cundogdu, A., Bulut, V.N., Soylak, M., Elci, L. & Basri Senturk, H. & Tufekci, M. 2006. Solid-phase extraction of $Mn(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Ca(II)$ and $Pb(II)$ ions environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Journal of Hazardous Material, 146: 347-355.
- Frassinetti, S., Bronzetti, G., Caltavuturo, L., Cini, M., Croce, C.D. 2006. The role of zinc

- in life. *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*, 25: 597-610.
- Gurnani, V., Singh, A.K. & Venkataramani, B. 2003a. New method of synthesis and applications as solid phase extraction in the determination of metal. *Analytica Chimica Acta*, 485: 221-232.
- Gurnani, V., Singh, A.K., Venkataramani, B. 2003 b. Synthesis and applications as metal extractant prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 61: 889-903.
- Kadirvel, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N. & Pattabhi, S. 2003. Utilization of various agricultural wastes of activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 87:129-132.
- Kiran, K., Suresh, K., Suvadhan, K., Janardhanam, K. & Chiranjeevi, P. 2007. Perconcentration and solid phase extraction method for the determination of Co, Cu, Ni, Zn and edin environmental and biological samples using activated carbon by FAAS. *Journal of Hazardous Materials*, 147: 15-20.
- Marshall, M.A. & Mottola, H.A. 1983. Synthesis of silica-immobilized 8-quinolinol with (aminophenyl) trimethoxysilane. *Analytical Chemistry*, 55: 2089-2093.
- Millis, M.S. & Thurman, E.M. 1998. *Solid phase extraction, principals and practice*. John Wiley and Sons. USA.
- Mohan, D. & Chander, S. 2001. Single component and multi-component-component adsorption of metal ions by activated carbons. *Colloids and surface A: Physico chemical and Engineering Aspects.*, 177: 183- 196.
- Narin, I., Surme, Y., Soylak, M. & Dogan, M. 2006. Speciation of Cr(II) and Cr(VI) in environmental samples by solid-phase extraction on Ambersorb 563 resin. *Journal of Hazardous Materials, B*, 136: 579- 584.
- Nishihama, S., Hirai, T. & Komasaawa, I. 2001. Review of advanced liquid-liquid extraction systems for the separation of metal ions by a combination. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40: 3085-3091.
- Roldan, P.S., Alcantara, I.L., Castro, G.R.; Rocha, S.C., Padilha, C.C.F. & Padilha, P.M. 2003. Determination of Cu, Ni, Zn in fuel ethand by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazol-modified silicagel. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375: 574: 577.

