

SBA-15 عامل دار شده با دی آمین فلئورن به منظور پیش تغلیظ نقره

لیلا حاجی آقابابائی^{۱*}، علیرضا بدیعی^۲، مریم خردمند^۱، محمد رضا گنجعلی^۳، قدسی محمدی زیارانی^۴
^۱گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
^۲گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه تهران، تهران
^۳مرکز عالی الکتروشیمی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران
^۴دانشکده شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران

چکیده

در این پژوهش، SBA-15 نانومتخلخل عامل دار شده با مشتق دی آمینی فلئورن، برای استخراج یون نقره از محلول‌های آبی استفاده شد. براساس جذب - واجذب گاز نیتروژن، SBA-15 عامل دار شده مساحت سطح BET $182 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و قطر حفره $4/2 \text{ nm}$ را نشان داد. اندازه‌گیری غلظت یون‌های نقره با روش طیفسنجی جذب اتمی شعله‌ای انجام شد. نتایج نشان دادند که بیشترین استخراج یون نقره، در $\text{pH}=5-6$ و با مقدار 10 mg جاذب نانومتخلخل پس از ۱۰ دقیقه انجام می‌شود. بازیابی SBA-15 عامل‌دار با 25 ml محلول یک مولار سدیم تیوسولفات انجام شد. تحت شرایط بهینه، فاکتور تغلیظ و حدتشخیص روش به ترتیب 60 و $2/4 \text{ } \mu\text{g/L}$ بودند. همچنین، مشخص شد فرایند جذب از مدل هم‌دمای لانگمویر پیروی می‌کند و بیشترین ظرفیت جذب جاذب $263/16$ میکروگرم نقره به ازاء هر گرم جاذب SBA-15 عامل‌دار است.

واژه‌های کلیدی: SBA-15 عامل دار، دی آمین فلئورن، طیفسنجی جذب اتمی شعله‌ای، نقره

ایمیل نویسنده مسئول: lhajiaghababaei@yahoo.com

۱- مقدمه

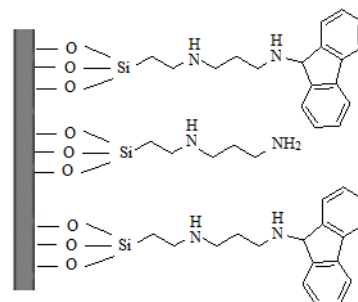
اغلب می‌تواند کنترل سیستماتیک گزینش‌پذیری خلل و فرج مواد را برای ورود و آزادسازی گونه‌ها انجام دهد. به طور کلی گزینش‌پذیری حفره‌های مزوحفره می‌تواند با شکل و اندازه حفره و یا برهم‌کنش‌های کووالانسی بین گروه‌های عاملی بر سطح مزوحفره و مولکول‌های مهمان انجام شود [۵-۹].

از سوی دیگر، می‌دانیم که مقدار فلزات سنگین مانند نقره در غلظت‌های بیش از حد مجاز، عوارض گوناگونی برای انسان و سایر موجودات ایجاد کرده و آلودگی و خطرات زیست محیطی را نیز به همراه دارد. ترکیب‌های نقره به آهستگی با بافت‌های بدن جذب می‌شوند و غلظت بسیار بالای آن باعث خواب آلودگی، گیجی، بیهوشی، کما و در نهایت مرگ می‌شود [۱۰]. غلظت مجاز نقره برای تخلیه به محیط زیست $0/1$ تا $1/0 \text{ mg/L}$ اعلام شده است [۱۱]. بنابراین، تا به امروز تلاش قابل توجهی برای معرفی نانوجاذب‌های جدید برای استخراج نقره شده است [۱۲-۱۸]. به عنوان مثال، در یک پژوهش، پوررضا و

مزوحفره‌ها از جمله ترکیب‌های متخلخل هستند که با توجه به ویژگی تبادل یون و قابلیت غربالی آن‌ها می‌توان از آن‌ها در جداسازی و یا خالص‌سازی گونه‌های متفاوت استفاده کرد. در بسیاری از کاربردهای جذب، تعویض یون و کاتالستی، مواد مزوحفره باسطح و مکان‌های پیوندی خاص لازم هستند. از مزایای مزوحفره‌ها می‌توان به زمان کوتاه آنالیز به دلیل ساختار آنها که امکان استفاده از سرعت جریان‌های بسیار بالا را می‌دهد، تکرارپذیری خوب نتایج به دلیل نظم بالای اندازه حفره‌های جاذب و پایداری مکانیکی خوب آنها اشاره کرد. تاکنون ساختار مزوحفره منظم بسیاری از کربن، سیلیکا و چندسازه سنتز شده است [۱-۳]. یکی از پر طرفدارترین آنها خانواده SBA است که به دلیل مزیت دیواره‌های ضخیم، پایداری آب‌گرمایی بالا و بزرگی سایز حفره‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۴]. یکی از اعضای مهم این خانواده، SBA-15 است که دارای ساختمان شش‌ضلعی تقریبی لانه زنبوری است. قابل توجه است که عامل‌دار کردن مزوحفره‌ها

همکارانش توانستند یون‌های نقره را بوسیله نانوذرات TiO_2 اصلاح شده با-۲- مرکاپتوبنزیلیمیدازول از محلول‌های آبی استخراج کنند [۱۲]. در کار دیگری، جمشیدی در دانشکده علوم دانشگاه تهران، با استفاده از نانومتخلخل $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ توانست روی نقره را از محلول‌های آبی استخراج کند [۱۷]. همچنین، ابراهیم زاده و همکارانش، با استفاده از جاذب‌های نانوحفره آمینی $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ و $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ نقره را تحت شرایط بهینه استخراج کرده و در نهایت، از این جاذب برای استخراج نقره از محلول عکاسی استفاده کردند [۱۹].

در این کار پژوهشی، برای نخستین بار، کارایی ترکیب نانومتخلخل سیلیکایی SBA-15 عامل‌دار شده با مشتق دی آمینی فلئورن (شکل ۱) در استخراج نقره مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۱: ساختار SBA-15 عامل دار شده با مشتق دی آمینی فلئورن

۲- بخش تجربی

۱-۲ مواد و دستگاهها

نمک نیترات عناصر متفاوت همگی از شرکت مرک تهیه شدند. محلول غلیظ نقره و سایر یونها به غلظت 1000 mgL^{-1} با حل کردن مقدار کافی از نمک آنها در آب مقطر تهیه شد. غلظت‌های رقیق تر مورد نیاز با رقیق سازی این محلولها تهیه شدند. ماده فعال در سطح تری بلوک همبسیار $\text{P123(EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20})$ از شرکت آلدریچ، پیش ماده معدنی سیلیس دار تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS)، فلئورن $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ ، برم، [۱- (۲-آمینو اتیل) -۳- آمینو پروپیل] تری متوکسی سیلان (TMPED)، تولوئن، اتانول، پارا تولوئن سولفونیک اسید، کرین تترا کلرید، سدیم تیوسولفات و کلریدریک اسید ۳۷٪ همگی از شرکت مرک تهیه شدند. جاذب نانومتخلخل SBA-15 عامل‌دار شده با مشتق دی آمینی فلئورن بر طبق روشی که

پیشتر گزارش شده بود، [۲۰] سنتز شد. دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی شعله‌ای (Flame-AAS) مدل AA-67/G، ساخت شرکت PG کشور انگلستان، برای اندازه‌گیری کاتیون‌ها استفاده شد. برای بررسی ساختار مواد متخلخل سنتز شده، طیف‌سنجی پراش پرتو X از زاویه 0.5° تا 10° برحسب 2θ با دستگاه Bruker D8-advance با منبع $\text{Cu K}\alpha$ با اختلاف پتانسیل 40 KV و شدت جریان 30 mA انجام شده است. دستگاه جذب- و جذب نیتروژن مدل Belsorp Mini II ساخت کشور ژاپن استفاده شد. برای شناسایی گروه‌های عاملی که بر سطح مزوحفره قرار گرفته‌اند از دستگاه IR مدل EQUINOX 55 شرکت BRUKER (Germany) استفاده شد.

۲-۲ روش کار

ماده ی نانومتخلخل SBA-15 براساس روش های گزارش شده، سنتز شد [۲۰، ۲۱]. سپس، با یک روش پسا سنتزی شامل بازروانی در حلال غیرقطبی با گروه‌های دی آمین، عامل‌دار شد (D-SBA-15) [۲۲]. در مرحله بعدی، ۹- برومو فلئورن باساز روش گزارش شده توسط سمپی تهیه شد [۲۳]. در مرحله نهایی، ۰/۴ گرم D-SBA-15 برای ۱۵ دقیقه تحت خلا قرار گرفت. سپس، ۸۰ میلی‌لیتر تولوئن خشک به آن افزوده و ۱۵ دقیقه همزده شد. سپس، ۰/۲۴۵ گرم ۹- برومو فلئورن به بالن افزوده و برای ۴ ساعت تحت اتمسفر بی اثر آرگون بازروانی شد. مخلوط تا دمای اتاق سرد و تحت خلا صاف شد. فرآورده نهایی به دست آمده (FD-SBA-15) با حلال تولوئن خشک بازروانی و به مدت یک شب خشک شد.

پس از سنتز جاذب، به 25 ml محلول 10 mg/L نسبت به Ag^+ مقدار مناسب جاذب SBA-15 عامل‌دار شده افزوده شد. مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه همزده و سپس، از کاغذ صافی عبور داده شد. در نهایت، کاغذ صافی با 25 ml سدیم تیوسولفات 1 M شسته و غلظت یون Ag^+ در محلول زیر صافی و محلول بازیابی به روش طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای (FAAS) تعیین شد.

۳- نتایج و بحث

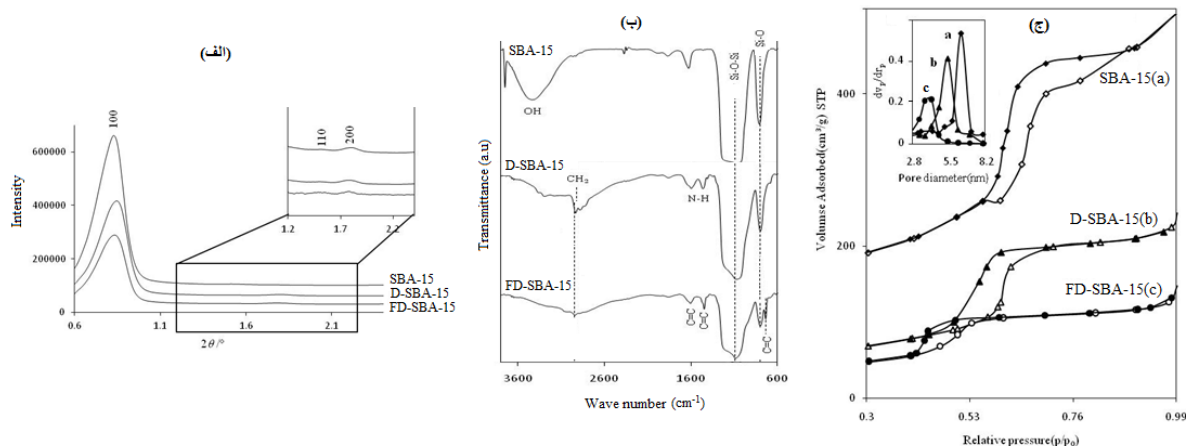
۳-۱- بررسی جاذب نانومتخلخل SBA-15 عامل

دار شده با مشتق دی آمینی فلئورن

شکل (۲-الف) الگوی پراش پرتو ایکس در زاویه های پایین SBA-15 و سطوح عامل دار شده را نشان می دهد. همه نمونه ها انعکاس شدیدی در حدود زاویه 2θ اطراف 0.87° دارند که این انعکاس به طور عمومی برای SBA-15 تشخیص داده می شود [۲۴]. برای SBA-15 دو پیک اضافی مربوط به صفحه های انعکاسی (۱۱۰) و (۲۰۰) به ترتیب در حدود 2θ 1.4° و 1.7° مشاهده می شود که مجموع این صفحات ساختار هگزاگونال دو بعدی با گروه فضایی (p6mm) را تایید می کند [۲۵]. در نمونه های D-SBA-15 و FD-SBA-15، شدت پیک (۱۰۰) پس از تثبیت گروه های آمین و فلئورن بر سطح به دلیل تفاوت در پراش از حفره ها و دیواره ها و پوشش نامنظم گروه های آلی بر نانوکناال ها کاهش می یابد [۲۶]. این مشاهده ها مشخص می کند که ساختار شش وجهی SBA-15 تغییر نمی کند و دیواره ی حفره ها در طول اصلاح سطح حفظ می شود.

شکل (۲-ب) طیف های FT-IR نمونه های سنتز شده را نشان می دهد. در طیف SBA-15 نوار 3434 cm^{-1} مربوط به ارتعاش های کششی

گروه های OH است. نوارهای 804 cm^{-1} و 1086 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش های کششی Si-O-Si و Si-O هستند [۲۷]. گروه های سیلانول فراوانی در SBA-15 اولیه در سطح کانال های مزوحفره وجود دارد و پس از پیوند گروه های آمینو شدت نوار 3434 cm^{-1} کاهش می یابد. همچنین، ارتعاش های خمشی گروه های N-H در D-SBA-15 نوارهای جذبی جدید در 1598 cm^{-1} و 1465 cm^{-1} را نشان می دهند. نوار 2930 cm^{-1} هم مربوط به ارتعاش های کششی گروه های متیلن زنجیره آمینی است. این نتایج مشخص می کند که گروه های دی آمینی به سطح SBA-15 متصل شده اند. در مورد نمونه فلئورن دار FD-SBA-15 نوارهای تیز در 1741 cm^{-1} مربوط به ارتعاش های ساختاری حلقه C=C است. همچنین، نوارهای ضعیف در 1608 cm^{-1} و 1449 cm^{-1} مربوط به ارتعاش ها از همین نوع است که اتصال فلئورن بر سطح را نشان می دهد.



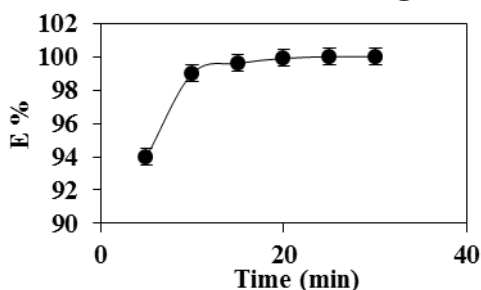
شکل ۲: الگوی پراش پرتو ایکس در زاویه پایین (الف)، طیف های روسرخ تبدیل فوریه (ب) و همدم جذب- و جذب همراه با منحنی اندازه توزیع حفره ها (ج) SBA-15 و نمونه های عامل دار

وجود دارد. همچنین، یک کاهشی در حجم گاز نیتروژن جذب شده پس از قرار گرفتن گروه های دی آمینو پروپیل و فلئورن بر سطح دیده می شود. این موضوع اصلاح کانال های لوله ای را نسبت به SBA-15 اولیه نشان می دهد. جذب نیتروژن در فشارهای نسبی پایین مربوط به جذب تک لایه ای

ویژگی های ساختاری نمونه ها با همدم جذب - و جذب نیتروژن بررسی شد (شکل ۲-ج). همه نمونه ها همدم های جذب نیتروژن نوع چهارم (IV) برگشت پذیر با حلقه پسماند از نوع H_1 که به وسیله آیوپاک تعریف شده است را، نشان می دهند. یک جابه جایی در موقعیت پسماند در فشارهای نسبی کم

جاذب باشد که باعث می‌شود حتی در مقادیر کم جاذب، مکان‌های جذب در دسترس یون نقره بالا باشد. از آنجا که مقدار کم جاذب توانایی برای استخراج فلزات را کاهش می‌دهد و مقدار زیاد جاذب بدون تأثیر بر کارایی استخراج، مقدار مصرف جاذب را بالا می‌برد، در بررسی‌های بعدی از مقدار 10 mg جاذب استفاده شد.

۳-۳- بررسی اثر زمان تماس بر بازده استخراج
زمان تماس محلول با جاذب از عوامل مهم تأثیر گذار بر بازده استخراج است. برای یافتن زمان مناسب برای دستیابی به یک استخراج کمی، محلول 10 mg/L نسبت به Ag^+ تهیه شد و استخراج بر 25 ml از محلول با 10 mg جاذب در زمان‌های متفاوت بین ۵ تا ۳۰ دقیقه انجام شد. طبق نتایج که در شکل ۳ نمایش داده شده‌اند، استخراج کمی یونهای Ag^+ در زمان کوتاه ۱۰ دقیقه امکان پذیر است. این نتایج دسترس‌پذیری خوب مکان‌های فعال جاذب و برهم‌کنش به‌نسبت قوی بین یون‌های نقره و SBA-15 عامل‌دار شده را تأیید می‌کند.



شکل (۳): بررسی اثر زمان بر بازده استخراج نقره

۳-۴- بررسی اثر pH محلول بر کارایی استخراج یون نقره

برای بررسی اثر pH، تعدادی محلول به حجم 25 ml حاوی 10 mg/L یون Ag^+ تهیه شد و با استفاده از نیتریک اسید و سدیم هیدروکسید در pHهای متفاوت تنظیم شد. سپس، به هر یک از محلول‌ها 10 mg جاذب SBA-15 عامل‌دار شده افزوده و به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شد. غلظت یون‌های Ag^+ در محلول‌های عبور کرده از کاغذ صافی تعیین شد.

N_2 است و تأییدی بر عدم حضور میکرو حفره‌ها است. شکستگی تیز در ناحیه P/P0 0.5 تا 0.7 برای D-SBA-15 در هم‌ماهای جذب- واجذب تراکم موئینگی در مزو حفره را نشان می‌دهد. این گستره به طور شفاف مربوط به قطر حفره‌هایی از نوع مزو حفره است. توزیع اندازه حفره‌ها بر اساس شاخه واجذب هم‌ماهای جذب- واجذب با روش BJH محاسبه می‌شود. با توجه به منحنی‌های توزیع اندازه حفره‌ها در شکل (۲-ج)، توزیع اندازه حفره باریکی برای SBA-15 اصلاح شده با گروه‌های آمینو و فلوئورن مشاهده می‌شود. یکنواختی مزو حفره در این نمونه‌های اصلاح شده قابل مقایسه با SBA-15 است و نشان می‌دهد ساختار دیواره معدنی اولیه حفظ شده است.

جدول ۱: قطر حفره (D_{BJH})، مساحت سطح (S_{BET}) و حجم حفره (V_{total}) و ضخامت دیواره SBA-15 (w_t) و نمونه های عامل دار

Sample	D_{BJH} (nm)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	w_t (nm)
SBA-15	۶/۲	۵۸۷	۰/۷۸۰	۶/۷
D-SBA-15	۵/۴	۲۱۸	۰/۳۷۳	۷/۵
FD-SBA-15	۴/۲	۱۵۲	۰/۲۲۵	۸/۴

در مقایسه با SBA-15 کاهش قطر حفره 0.8 نانومتر برای D-SBA-15 و 2.0 نانومتر برای FD-SBA-15 مشاهده می‌شود. پارامترهای ساختاری، مساحت سطح ویژه (BET)، قطر حفره (BJH) و حجم حفره در جدول ۱ داده شده است و تمایل به کاهش مساحت سطح، حجم حفره و قطر حفره در نتیجه عامل دار شدن داخل کانال‌های SBA-15 را نشان می‌دهد.

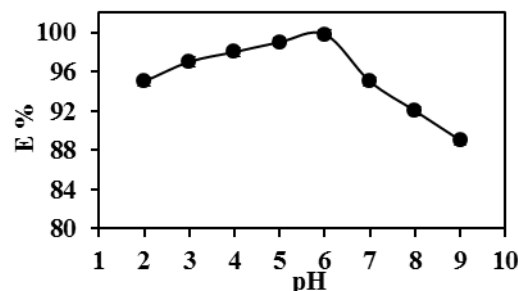
۳-۲- بررسی اثر مقدار جاذب بر بازده استخراج نقره

به منظور دستیابی به مقدار بهینه SBA-15 عامل-دار شده لازم برای استخراج 25 ml محلول 10 mg/L یون نقره، مقادیر ۵ تا 30 mg از جاذب به محلول افزوده و به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. سپس، محلول از کاغذ صافی عبور داده شد و غلظت یون Ag^+ در محلول زیر صافی با طیف-سنجی جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. طبق نتایج بدست آمده مقدار 10 mg از جاذب، امکان استخراج کامل یون نقره از این محلول را فراهم می‌کند. این اثر می‌تواند بدلیل سطح ویژه بالای

جدول (۲): بررسی تأثیر حضور سایر یون ها در استخراج یون نقره

یون اضافه شده	مقدار یون اضافه شده (μg)	درصد استخراج
Fe ²⁺	۲۷۵۰	الف (۰/۸) ۶ ۹۸/
Mg ²⁺	۳۲۵۰	۹۸/۵ (۰/۸)
Cr ³⁺	۲۰۰۰	۹۷/۳ (۰/۶)
Pb ²⁺	۱۷۵۰	۹۸/۷ (۰/۹)
Co ²⁺	۳۷۵۰	۹۷/۸ (۰/۷)
Ca ²⁺	۳۷۵۰	۹۸/۹ (۰/۶)
Ni ²⁺	۱۷۵۰	۹۸/۶ (۰/۹)
Zn ²⁺	۲۵۰۰	۹۸/۲ (۰/۷)
Cd ²⁺	۲۰۰۰	۹۸/۴ (۰/۶)
Mn ²⁺	۳۰۰۰	۹۸/۳ (۰/۷)
Cu ²⁺	۲۵۰۰	۹۸/۳ (۰/۹)

الف RSD % بر اساس سه بار تکرار آزمایش محاسبه شده است



شکل (۴): بررسی اثر pH بر بازده استخراج نقره

نتایج این بررسی که در شکل (۴) نمایش داده شده است، مشخص می‌کند که استخراج کمی یون نقره با جاذب پیشنهادی در مقادیر pH ۴ تا ۶ امکان پذیر است. کاهش درصد استخراج آنالیت در pH های پایینتر از ۴ می‌تواند به علت پروتونه شدن هترواتم‌های نیتروژن در ساختار جاذب باشد که نتیجه آن کاهش برهم‌کنش جاذب و یون نقره است. در pH های بالا نیز امکان تبدیل یون‌های نقره به هیدروکسید آن وجود دارد.

۳-۶- بازیابی یون نقره از سطح جاذب SBA-15 عامل دار

به منظور بررسی امکان واجذب و بازیابی یون نقره از سطح جاذب SBA-15 عامل‌دار شده، استخراج در شرایط بهینه انجام شد. سپس، جاذب با حجم متفاوت از محلول‌های نیتریک اسید (۳ M) و سدیم تیوسولفات (۱ M) شسته و غلظت یون نقره در محلول شوینده تعیین شد. نتایج این بررسی در جدول (۳) آورده شده و نشان می‌دهند که بازیابی یون نقره با حداقل حجم ۲۵ ml سدیم تیوسولفات ۱ M به‌طور کامل کمی است.

جدول (۳): تأثیر نوع و حجم حلال شوینده بر بازده بازیابی نقره

محلول بازیابی کننده	حجم محلول (ml)	درصد بازیابی
Na ₂ S ₂ O ₃ (1 M)	۱۰	۸۷/۰ (±۰/۹)
Na ₂ S ₂ O ₃ (1 M)	۲۰	۹۶/۴ (±۰/۶)
Na ₂ S ₂ O ₃ (1 M)	۲۵	۹۹/۱ (±۰/۹)
Na ₂ S ₂ O ₃ (1 M)	۳۰	۹۹/۷ (±۰/۸)
HNO ₃ (3 M)	۲۵	۶۷/۳ (±۰/۷)
HNO ₃ (3 M)	۴۰	۷۳/۴ (±۰/۸)

۳-۷- بررسی اثر حجم محلول نمونه و تعیین فاکتور تغلیظ روش

برای بررسی اثر حجم محلول نمونه و تعیین فاکتور تغلیظ روش، محلول‌هایی حاوی ۲۵ μg Ag⁺ با حجم‌های متفاوت ۵۰۰ تا ۲۰۰۰ میلی‌لیتر تهیه شد

۳-۵- بررسی اثر حضور سایر یون‌ها بر بازده استخراج

به منظور بررسی اثر یون‌های متفاوت بر بازده استخراج نقره، به ۲۵ ml محلول حاوی mg/L ۱۰ یون Ag⁺ و غلظت مشخصی از یک یون فلزی دیگر، ۱۰ mg جاذب SBA-15 عامل‌دار شده افزوده شد. سپس، یون‌های Ag⁺ در این محلول‌ها در شرایط بهینه استخراج و اندازه‌گیری شدند. نتایج این بررسی که در جدول (۲) آورده شده است، نشان می‌دهند که تا غلظت قابل توجهی از سایر یونها، مزاحمت جدی برای استخراج یون نقره با جاذب مشاهده نمی‌شود. این نتایج تأیید می‌کنند که جاذب مذکور، گزینش‌پذیری خوبی نسبت به یون نقره دارد. تئوری اسید-باز سخت و نرم پیروسون، برهم‌کنش بین Ag⁺ در نقش اسید لوئیس و گروه‌های آمینی داخل حفره مزوحفره به-عنوان باز لوئیس را توضیح می‌دهد. نتیجه مشابه در مطالعات دیگر مشاهده شده است [۲۸].

دقت یا تکرارپذیری یک روش تجزیه‌ای می‌تواند با محاسبه انحراف استاندارد نسبی (RSD) بیان شود. برای این منظور، ۵ محلول نقره به غلظت $20 \mu\text{g L}^{-1}$ به حجم ۱۵۰۰ ml، تهیه شد و پیش-تخلیظ و اندازه‌گیری در شرایط بهینه انجام شد. درصد انحراف استاندارد نسبی (%RSD) $1/2$ محاسبه شد که مقدار بسیار خوبی است.

۳-۹- منحنی‌های همدمای جذب سطحی

رابطه تعادلی بین مقدار ماده جذب شده در واحد وزن جاذب (q_e) و غلظت تعادلی همین ماده در محلول (C_e) در دمای ثابت همدمای جذب است. برای یافتن همدمای جذبی این جاذب، محلول‌هایی با غلظت‌های ۲۰ تا 1000 mg L^{-1} از نقره تهیه شد. ۲۵ ml از این محلول‌ها با 10 mg از جاذب در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ min در تماس قرار گرفت. سپس، مقادیر نقره جذب شده اندازه‌گیری و داده‌های جذب با استفاده از همدمای لانگمویر و فرنلچ تجزیه و تحلیل شدند.

مدل فرنلچ با فرض جذب بر سطوح غیریکنواخت همراه با برهم‌کنش بین مولکول‌های حل‌شونده و توزیع غیریکنواخت گرمای جذب بر سطح مشتق شده است. همدمای فرنلچ به شکل لگاریتمی به صورت خطی بر اساس رابطه‌ی (۱) در می‌آید [۲۹].

$$\text{Log } q_e = \text{Log } k_f + \frac{1}{n_f} \text{Log } C_e \quad (1)$$

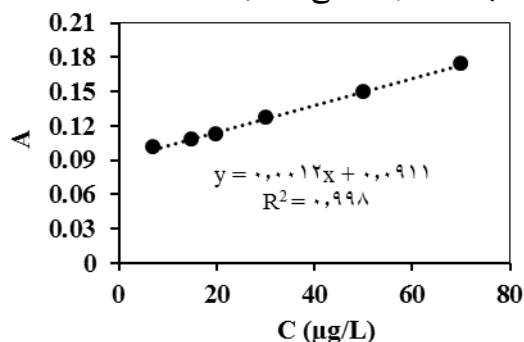
برای رسم همدمای فرنلچ باید $\text{Log } q_e$ نسبت به $\text{Log } C_e$ رسم شود. در جدول ۴ پارامترهای متفاوت همدمای جذب فرنلچ آورده شده است. با توجه به منحنی همدمای حاصل مشخص شد که فرایند جذب از مدل هم دمای فرنلچ پیروی نمی‌کند ($R^2 = 0.919$). در واقع ضرایب همبستگی به دست آمده از برازش داده‌ها با استفاده از ایزوترم فرنلچ نشان دهنده نامطلوب بودن این مدل در تشریح رفتار جذب نقره بر جاذب مورد نظر است.

در مدل لانگمویر فرض می‌شود که جذب سطحی شیمیایی به تشکیل یک لایه تک‌مولکولی بر سطح جاذب منجر می‌شود و منحنی همدمای جذب سطحی از بررسی تعادلی به دست می‌آید که میان آنالیت و تک‌لایه‌ای که به طور ناتمام تشکیل یافته، برقرار شده است. شکل خطی معادله لانگمویر می‌تواند به صورت رابطه (۲) تعریف شود [۳۰]:

و مقدار 10 mg جاذب SBA-15 عامل‌دار شده به آن افزوده شد. سپس، به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شد و محلول با کمک کاغذ صافی صاف شد. در نهایت، کاغذ صافی با ۲۵ ml محلول سدیم تیوسولفات 1 M شسته و نقره بازیابی شده با روش طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. نتایج نشان دادند که تا حجم ۱۵۰۰ میلی‌لیتر نمونه، بازداري و بازیابی کمی با ۲۵ ml سدیم تیوسولفات 1 M قابل انجام است. بنابراین، فاکتور تخلیظ ۶۰ برای این روش حاصل شد.

۳-۸- تعیین ارقام شایستگی روش

ارقام شایستگی روش از جمله معادله خط کالیبره شدن، حد تشخیص، حد اندازه‌گیری و دقت تعیین شدند. برای رسم منحنی کالیبره شدن، محلول‌هایی از Ag^+ با غلظت $7 \mu\text{g L}^{-1}$ تا $70 \mu\text{g L}^{-1}$ به حجم ۱۵۰۰ سی سی تهیه شد و بر آنها استخراج و بازیابی تحت شرایط بهینه انجام شد. غلظت نقره در محلول بازیابی با طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. منحنی تغییرات جذب بر حسب غلظت نقره در شکل (۵) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهند که منحنی کالیبره شدن در گستره مورد بررسی با ضریب همبستگی مناسب ۰/۹۹۸ خطی است.



شکل (۵): منحنی تغییرات جذب محلول بر حسب غلظت نقره

برای به دست آوردن حد تشخیص (LOD) انحراف استاندارد سیگنال شاهد محاسبه و ۳ برابر مقدار حاصل تقسیم بر شیب منحنی کالیبره شدن روش شد و حد تشخیص $2/0 \mu\text{g L}^{-1}$ به دست آمد. برای به دست آوردن حد اندازه‌گیری (LOQ) ۱۰ برابر انحراف استاندارد سیگنال شاهد تقسیم بر شیب منحنی کالیبره شدن روش و حد اندازه‌گیری $6/7 \mu\text{g L}^{-1}$ محاسبه شد.

۱۵۰۰ سی سی تهیه شد. استخراج و اندازه گیری تحت شرایط بهینه انجام شد. نتایج در جدول (۵) آورده شده است و نشان می دهد که مقادیر اندازه گیری شده توافق خوبی با مقادیر واقعی نقره در نمونه های سنتزی دارند و صحت روش اندازه گیری را تایید می کنند.

۴ - نتیجه گیری

سنتز ترکیب های سیلیکاتی مزوحفره، یک میدان جدید از پژوهش های را در زمینه استخراج و جداسازی ایجاد کرده است. در این کار، قابلیت کاربرد ترکیب نانومتخلخل SBA-15 عامل دار شده با مشتق دی آمینی فلئورن، برای نخستین بار برای پیش تغلیظ سریع و ساده یون های Ag^+ بررسی و اثبات شده است. نتایج نشان دادند که استخراج نقره در زمان به نسبت کوتاه ۱۰ دقیقه و در گستره ۶-۴ pH= امکان پذیر است. در صورت استفاده از جاذب پیشنهادی برای پیش تغلیظ نقره، فاکتور تغلیظ ۶۰ و حد تشخیص $2/0 \mu g L^{-1}$ قابل دستیابی است. داده های جذب با استفاده از همدمای لانگمویر و فرندلیچ تجزیه و تحلیل شدند و مشخص شد فرایند جذب از مدل همدمای لانگمویر پیروی می کند. جاذب SBA-15 عامل دار شده، ظرفیت جذب عالی برابر با $(\pm 1/2) 263/16$ میلی گرم نقره بر گرم جاذب را نشان داد.

۵- تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهری به اجرا در آمده است. بدینوسیله از آن واحد دانشگاهی تقدیر و تشکر به عمل می آید.

$$C_e/q_e = k_d/q_m + C_e/q_m \quad (2)$$

که در آن q_m حداکثر فضای موجود برای جذب یا ظرفیت جذب، C_e غلظت تعادلی، k_d ثابت تفکیک و q_e مقدار آنالیت جذب شده بر واحد وزن جاذب است. طبق این رابطه، اگر تغییرات C_e/q_e نسبت به C_e رسم شود، خطی خواهد بود که از شیب آن q_m و از عرض از مبدأ آن k_d را می توان بدست آورد. پارامترهای همدمای لانگمویر در جدول ۴ آورده شده است. وضعیت خطی همدمای جذبی لانگمویر ($R^2=0/980$) نشان دهنده تبعیت پدیده جذب سطحی از الگوی لانگمویر است. با توجه به مقدار q_m که نشان دهنده بیشترین ظرفیت جذب جاذب است، مشخص می شود که هر گرم از این جاذب توانایی جذب ۲۶۳ میلی گرم نقره را دارد.

جدول ۴: ضرایب همدمای جذب خطی لانگمویر و فرندلیچ

پارامترهای ایزوترم لانگمویر	q_m	K_d	R^2
	۲۶۳/۱۶	۹۰	۰/۹۸۰
پارامترهای ایزوترم فرندلیچ	K_f	$1/n_f$	R^2
	۳۴/۵	۰/۲۷۹	۰/۸۷۶

۳-۱۰- اندازه گیری مقادیر ناچیز یون Ag^+

در نمونه های سنتزی و بررسی درستی روش اندازه گیری

برای اندازه گیری مقادیر ناچیز یون نقره در نمونه سنتزی، ابتدا دو نمونه سنتزی حاوی $50 \mu g L^{-1}$ از یون نقره و $200 \mu g L^{-1}$ از یون های دیگر به حجم

جدول (۵): اندازه گیری یون نقره در نمونه های سنتزی

غلظت واقعی نقره ($\mu g L^{-1}$)	غلظت اندازه گیری شده ($\mu g L^{-1}$)	نمونه
۵۰	۵۱/۴ (۱/۷%) الف	نمونه سنتزی حاوی Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} و Fe^{2+} از هر کاتیون $200 \mu g L^{-1}$
۵۰	۵۱/۰ (۱/۵%)	نمونه سنتزی حاوی Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} و Mg^{2+} از Cr^{3+} هر کاتیون $200 \mu g L^{-1}$

الف %RSD بر اساس سه بار تکرار آزمایش محاسبه شده است

۶- مراجع

- [13] W. Huang, Y. Liang, Y. Deng, Y. Cai, Y. He, *Microchimica Acta*, 184, 2959-2964, (2017).
- [14] M.R. Ganjali, A. Daftari, L. Hajiaghababaei, A.R. Badaei, K. Saberyan, G. Mohammadi Ziarani, A. Moghimi, *Water Air Soil Pollution*, 173, 71-80, (2005).
- [15] M. Salmani, M. Ehrampoush, M. Jahromi, M. Askarishahi, *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 11, 21-27, (2013).
- [16] M.R. Ganjali, L. Hajiaghababaei, P. Norouzi, M.R. Pourjavid, A.R. Badaei, K. Saberyan, M. Ghannadi maragheh, M. Salavati-Niasari, G.M. Ziarani, *Analytical Letters*, 38, 1813-1821, (2005).
- [17] N. Jamshidi Ghadikolaei, N. Bahramifar, F. Ashrafi, *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, 6, 26-32, (2013).
- [18] X. Li, Y. Wang, X. Cui, Z. Lou, W. Shan, Y. Xiong, *Hydrometallurgy*, 176, 192-200, (2018).
- [19] H. Ebrahimzadeh, N. Shekari, N. Tavassoli, M.M. Amini, M. Adineh, O. Sadeghi, *Microchimica Acta*, 170, 171-178, (2010).
- [20] M. Yadavi, A. Badiei, G. Mohammadi Ziarani, *Applied Surface Science*, 279, 121-128, (2013).
- [21] M. Yadavi, A. Badiei, G. Mohammadi Ziarani, A. Abbasi, *Chemical Papers*, 67, 751-758, (2013).
- [22] J. Yim, D. Kim, J. Bae, Y. Park, J. Park, J. Jeon, S. Park, J. Song, S. Kim, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11, 1714-1717, (2011).
- [23] J. Sampay, E. Reid, *Journal of the American Chemical Society*, 69, 234-235, (1947).
- [24] D. Zhao, Q.S. Huo, J.L. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society*, 120, 6024-6036, (1998).
- [25] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredickson, B.F. Chmelka, *Journal of the American Chemical Society*, 120, 6024-6036, (1998).
- [1] J. Goscianska, M. Marciniak, R. Pietrzak, *Separation and Purification Technology*, 154, 236-245, (2015).
- [۲] نوید خمسه عشری، سید علی حسنزاده تبریزی، "اثر غلظت سورفکتانت برخواص دارورسانی سیلیکا نانومتخلخل تولید شده در محیط بازی"، *مجله نانو مواد*، شماره ۳۱، ۱۹۸-۱۸۹، (۱۳۹۶).
- [3] L. Hajiaghababaei, S. Abozari, A. Badiei, P. Zarabadi Poor, S. Dehghan Abkenar, M.R. Ganjali, G. Mohammadi Ziarani, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 36, 97-108, (2017).
- [4] Y.P. Neo, S. Ray, A.J. Easteal, M.G. Nikolaidis, S.Y. Quek, *Journal of Food Engineering*, 109, 645-651, (2012).
- [5] B.W. Zhang, K. Fischer, D. Bieniek, A. Kettrup, *Reactive Polymers*, 24, 49-58, (1994).
- [6] R. Arab, L. Hajiaghababaei, A. Badiei, M. Karimi, M.R. Ganjali, G. Mohammadi Ziarani, *International Journal of Nano Dimension*, 10, 340-349, (2019).
- [7] A. Saadat, L. Hajiaghababaei, A. Badiei, M.R. Ganjali, G. Mohammadi Ziarani, *Pollution*, 5, 847-857, (2019).
- [8] S. Habibi, L. Hajiaghababaei, A. Badiei, M. Yadavi, S. Dehghan Abkenar, M.R. Ganjali, G. Mohammadi Ziarani, *Desalination and Water Treatment*, 95, 333-341, (2017).
- [9] L. Hajiaghababaei, T. Tajmiri, A. Badiei, M.R. Ganjali, Y. Khaniani, G. Mohammadi Ziarani, *Food Chemistry*, 141, 1916-1922, (2013).
- [10] M. Hosoba, K. Oshita, R.K. Katarina, T. Takayanagi, M. Oshima, S. Motomizu, *Analytica Chimica Acta*, 639, 51-56, (2009).
- [11] A. Modi, K. Shukla, J. Pandya, K. Parmar, *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 2, 599-606, (2012).
- [12] N. Pourreza, S. Rastegarzadeh, A. Larki, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 127-132, (2014).



- G.D. Stucky, Science, 279, 548-552, (1998).
- [26] M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, Chemistry of Materials, 12, 1961-1968, (2000).
- [27] G. Socrates, "Infrared and raman characteristic group frequencies", Wiley, New York, 3rd ed., (2004).
- [28] K.F. Lam, X. Chen, C.M. Fong, K.L. Yeung, Chemical Communications, 7, 2034-2036, (2008).
- [29] H.M.F. Freundlich, Zeitschrift für Physikalische Chemie (Journal of Physical Chemistry), 57, 385-471, (1906).
- [30] I. Langmuir, Journal of the American Chemical Society, 38, 2221-2295, (1916).