

کاربرد پسماندهای گیاه نعنای حذف یون‌های مس و روی از محلول‌های آبی

فائزه ثمره محسن‌بیگی^۱، طیبه شمس‌پور^{۲*}، علی مصطفوی^۳، اسما سلجوقی^۴

۱- کارشناس ارشد شیمی تجزیه، دانشگاه شهید باهنر کرمان

۲- دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه شهید باهنر کرمان

۳- استاد شیمی تجزیه، دانشگاه شهید باهنر کرمان

۴- دکتری نانو شیمی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۶/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۶/۱۷

پیام‌نگار: Shamspur@gmail.com

چکیده

پسماند گیاه نعنای، برای حذف دو فلز سنگین مس و روی به کار رفت. یون‌های جذب شده از زیست‌جاذب با استفاده از $Na_2S_2O_3$ /۱ مولار واجذب و سپس با دستگاه جذب اتمی شعله اندازه‌گیری شدند. پارامترهای موثر بر استخراج از قبیل pH نوع و حجم شوینده، و ظرفیت جذب بررسی شدند. نمودار مدرج‌سازی برای فلز مس و روی در محدوده ۵/۰-۱۰/۰ و ۰/۰۸۰-۲/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر خطی بود. حد تشخیص برای یون‌های مس و روی، برحسب $\mu\text{g/mL}$ $4/8 \times 10^{-3}$ و $2/6 \times 10^{-3}$ به دست آمد. ۷ اندازه‌گیری تکراری حاوی ۰/۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر از عناصر، انحراف استاندارد نسبی برای یون مس $\pm 1/20\%$ و برای یون روی $\pm 1/17\%$ به دست آمد. برای توصیف سازوکار زیست‌جذب مس و روی، دو همدمای لانگمویر و فروندلیچ روی داده‌های تعادلی بررسی شدند که مدل لانگمویر جذب مس و روی را به خوبی توصیف کرد. بیشینه ظرفیت جذب برای مس و روی، به ترتیب، ۱۶/۴۸ و ۱۲/۸۵ میلی‌گرم بر گرم و فاکتور پیش تغلیظ ۱۵۰ و ۱۰۰ به دست آمد.

کلیدواژه‌ها: پسماندهای گیاهی، استخراج فاز جامد، یون مس، یون روی، جذب اتمی شعله.

۱. مقدمه

تبلور مجدد، انجماد، تبخیر، تقطیر، استخراج مایع-مایع، استخراج فاز جامد استخراج قطره‌ای، ریز استخراج با فاز جامد و کروماتوگرافی را نام برد. استخراج فاز جامد، برای اولین بار در سال ۱۹۵۰ برای آنالیز آنالیت‌های آلی در آب انجام شد که در این روش از کربن به‌عنوان جاذب و از حلال‌های آلی به‌عنوان فاز شویشی بهره جستند. نوع جاذب به کار رفته در استخراج فاز جامد به نوع استخراج

استخراج قدیمی‌ترین روش آماده‌سازی نمونه است. کلیه روش‌های استخراج از مفاهیم اساسی مشابهی برای تغلیظ گونه مورد سنجش و متمرکز کردن آن در یک فاز بهره می‌گیرند. آنالیت، براساس پارامترهایی مانند ثابت توزیع، دما و حجم نسبی فازها، بین دو فاز توزیع می‌شود [۱]. از روش‌های جداسازی می‌توان ته‌نشینی،

* کرمان، دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده علوم، بخش شیمی

ممکن است برای سلامت آدمی زیانبار باشند. معمولاً پس از فعالیت‌های کشاورزی، ترکیبات محلول مس، در محیط آزاد می‌شوند. جانوران غلظت بالاتری از مس را جذب می‌کنند که به سلامت آنها آسیب می‌رساند. مس کارکرد اساسی در سوخت‌وساز دارد اما مصرف بیش از حد آن به مسمومیت جدی مانند استفراغ، گرفتگی عضلات، تشنج و یا حتی مرگ منجر می‌شود [۱۶]. میزان مجاز مس در رژیم غذایی در آمریکا و کانادا برای بزرگسالان ۹ میلی‌گرم در روز تعیین شده است. قرار گرفتن طولانی مدت در معرض مس، باعث آبریزش بینی، دهان و چشم، سردرد، دل درد، سرگیجه و اسهال و استفراغ، تپش قلب و مشکلات تنفسی می‌شود. روی به ندرت به صورت یون‌های آزاد در طبیعت وجود دارد و اغلب در ترکیب با سایر عناصر معدنی یافت می‌شود. روی معمولاً در نهشته‌های معدنی همراه با سایر فلزات معدنی پایه همچون مس و سرب یافت می‌شود. رنگ فلز تصفیه شده روی سفید مایل به آبی است. این فلز در اغلب دماها سخت و شکننده و دارای نقاط ذوب و جوش نسبتاً پایینی است.

روی در مقادیر بالاتر از نیاز زیستی آبریزان، سمی است. این عنصر طعم نامطبوع تلخ و گزنده ای به آب می‌دهد. میزان روی در طبیعت در خاک، حدود ۱ تا ۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک است. افزایش سطوح روی در بوم‌سازگانه‌های آبی می‌تواند بر اثر تخلیه فاضلاب‌های صنعتی و رسوب روی از طریق بارش‌های جوئی، شستشوی فاضلاب‌های محلی و پسماندهای معدنکاری، آفت‌کش‌ها و فرایندهای گالوانیزاسیون باشد. روی عنصر کمیابی است که برای سلامت آدمی ضروری است. این عنصر برای فعالیت فیزیولوژی بافت زنده و تنظیم فرایندهای زیست‌شیمیایی، مهم و ضروری است. با این حال، مقادیر بیش از حد این عنصر می‌تواند باعث مشکلات پیرامنه برای سلامتی از جمله معده درد، ناراحتی پوستی، استفراغ، تهوع و کم خونی شود [۱۷].

۲. روش تجربی

۲-۱ مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

دستگاه‌ها و ماده شیمیایی به کاررفته در این کار از این قرارداد: دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی، مجهز به اتمی‌کننده شعله‌ای، مدل SpectrAA ۲۲۰، مجهز به پردازنده رایانه‌ای. pH متر

بستگی دارد، مثلاً، در استخراج فاز جامد به روش تبادل یونی از ذرات حاوی گروه‌های مبادله‌کننده کاتیون و آنیون برای استخراج آنالیت‌های یونی استفاده می‌شود، یا اینکه در استخراج به روش فاز نرمال از ذرات جاذب قطبی بهره می‌گیرند [۲].

جاذب‌های مختلفی در فرایند استخراج فاز جامد به کار رفته‌اند که از آن جمله می‌توان به جاذب‌های مبادله یونی [۳]، جاذب‌های بسپاری [۴]، زئولیت‌های طبیعی و مصنوعی [۵]، جاذب‌های کربنی شامل کربن، کربن گرافیتی متخلخل و نانو لوله‌های کربنی [۶]، کربن فعال [۷]، جاذب‌های زیستی و ضایعات کشاورزی اشاره کرد.

به تازگی برخی از پژوهشگران قابلیت زیاله‌های کشاورزی را به‌عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌ها بررسی کرده‌اند. حذف آلاینده‌ها از آب به روش زیست‌جذب و با بهره‌گیری از ضایعات کشاورزی روشی بسیار مناسب و در عین حال اقتصادی است. به دلیل عملکرد خوب ضایعات کشاورزی به‌عنوان جاذب و بهای بسیار اندک آنها، امروزه این جاذب‌ها به‌عنوان یکی از مهم‌ترین و کارآمدترین روش‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند. برخی از این ضایعات عبارت‌اند از: برگ گردو [۸]، پوسته برنج [۹]، پوست پرتقال [۱۰]، پوست موز [۱۱]، پوست بادام [۱۲]، پوست هلو [۱۳].

فلزات سنگین عنصری‌اند با وزن اتمی بین ۶۳/۵ تا ۲۰۰/۶ و وزن مخصوص بزرگتر از ۵. با رشد سریع صنایع از قبیل آبکاری فلزات، عملیات استخراج از معادن، صنایع کودسازی، دباغ‌خانه‌ها، باتری‌سازی‌ها، صنایع کاغذ، آفت‌کش‌ها و جز آنها، فلزات سنگین به طور مستقیم یا نامستقیم به طور فزاینده‌ای وارد محیط زیست می‌شوند، بر خلاف برخی آلاینده‌های آلی، فلزات سنگین تجزیه زیستی نمی‌شوند و به تجمع در موجودات زنده گرایش دارند [۱۴]. حضور بیش از حد مجاز فلزات سنگین در گیاهان و آب، بر حیات مردمی که از این آب استفاده می‌کنند تأثیر منفی می‌گذارد. این فلزات می‌توانند به زنجیره غذایی وارد شوند و سطح آنها می‌تواند به طور زیستی افزایش یابد [۱۵].

مس عنصری جامد، غیر قابل احتراق است و به صورت خالص در طبیعت یافت می‌شود. مس یکی از عناصر فراوان در طبیعت است که بر اثر پدیده‌های طبیعی در محیط زیست به مقدار فراوان یافت می‌شود. بسیاری از ترکیبات مس در رسوبات یا ذرات خاک ته‌نشین می‌شود یا به این ذرات می‌چسبند. ترکیبات قابل حل مس

خشک شد. ۱/۰ گرم نمونه مو توزین شد و ۵/۰ میلی لیتر محلول HNO_3 غلیظ و ۳ میلی لیتر محلول HClO_4 پنجاه درصد به آن اضافه، و به محلول گرما داده شد تا خشک شود. بافر استات به باقیمانده اضافه و صاف، سپس در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به حجم رسانده شد. در نهایت ۱/۰ میلی لیتر از محلول تهیه شده در یک بالن حجمی تا ۱۰۰ میلی لیتری با بافر فسفات رقیق و برای تعیین مقدار یون مس و روی، با روش مورد نظر، به کار گرفته شد.

۲-۴ روش استخراج و اندازه گیری یون های مس و روی

۰/۰۸ گرم جاذب در بشر ریخته و مقدار ۱۰ میلی لیتر از محلول های استاندارد شامل ۶/۵ میکروگرم از هر کدام از دو فلز مس و روی به آن اضافه شد. پس از افزودن ۳ میلی لیتر محلول بافر استات با $\text{pH}=4/5$ ، محلول درون بشر روی همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. در مرحله بعد، یون های جذب شده روی جاذب با استفاده از ۴ میلی لیتر سدیم تیوسولفات ۰/۱ مولار در مدت زمان ۱۵ دقیقه شویب شدند و در نهایت عناصر واجذب شده با استفاده از دستگاه طیفسنجی جذب اتمی شعله با شرایط دستگاهی که در جدول (۱) درج شده، اندازه گیری شدند.

جدول ۱. شرایط دستگاهی به کار گرفته شده برای اندازه گیری یون های آنالیت.

شرایط دستگاهی	مس	روی
طول موج (nm)	۳۴۲/۸	۲۱۳/۹
عرض شکاف مونوکروماتور (nm)	۰/۵	۱
نوع شعله	استیلن - هوا	استیلن - هوا
شدت جریان (mA)	۴	۵
سرعت جریان استیلن (L/min)	۱/۵	۱/۵
سرعت جریان هوا (L/min)	۳/۵	۳/۵

۲-۵ بهینه سازی

عواملی که بر استخراج یون های مس و روی موثرند عبارتند از: pH ، نوع، غلظت و حجم حلال شوینده، مقدار جاذب، حجم و غلظت بافر و زمان هم زدن. این عوامل در کار حاضر بهینه سازی شدند.

دیجیتالی، مدل ۸۲۷ متروهم با الکتروود ترکیبی کالومل - شیشه، ساخت کشور سوئیس. آون GCA/ PRECISION Scientific ساخت کشور آمریکا. ترازوی دیجیتالی مدل LIBROR AEU-۲۱۰ با دقت $\pm 0/0001$ گرم، ساخت شرکت شیمادزو ژاپن. کلیه ظروف شیشه ای از نوع براند و دوران، ساخت کشور آلمان.

پسماند گیاه نعنای، بعد از فرایند عصاره گیری، نمک های نیترات عناصر $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ و روی $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ خریداری شده از شرکت مرک آلمان. سدیم تیو سولفات، سولفوریک اسید، نیتریک اسید، کلریدریک اسید و اتیلن دی آمین تترا استیک اسید با درجه خلوص تجزیه ای خریداری شده از شرکت مرک آلمان. سدیم هیدروکسید با درجه خلوص ۹۵/۵ درصد خریداری شده از شرکت مرک آلمان. اسید استیک ۹۶ درصد از شرکت مرک آلمان. نمک های مختلف از کاتیون ها و آنیون های متفاوت به منظور بررسی مزاحمت های کاتیونی و آنیونی با درجه خلوص تجزیه ای خریداری شده از شرکت مرک آلمان.

۲-۲ آماده سازی جاذب

به منظور آماده سازی جاذب، ابتدا پسمانده گیاه نعنای پس از فرایند عصاره گیری با آب مقطر برای حذف گرد و غبار شسته و در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک شد. پس از خرد کردن، با مش ۲/۲ میلی متر الک شد. سپس به منظور حذف مقدار احتمالی فلزات انباشته شده، ۲۰ گرم از این جاذب به ۱۰۰ میلی لیتر محلول تهیه شده از سه اسید یک مولار (اسید نیتریک، اسید سولفوریک، اسید کلریدریک) به نسبت های مساوی اضافه شد و به مدت ۲ ساعت روی همزن مغناطیسی در دمای ۵۰ درجه سلسیوس هم زده شد. پس از صاف کردن، جاذب را تا رسیدن به pH محیط با آب مقطر شستشو داده و درون آون گذاشته شد تا در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت خشک شود [۱۸].

۲-۳ آماده سازی نمونه حقیقی

۲-۳-۱ نمونه مو

نمونه موی آدمی از چندین آرایشگاه زنانه در کیسه های پلاستیکی تمیز جمع آوری شد و برای استفاده از آن به عنوان نمونه حقیقی، ابتدا به مدت ۳ دقیقه در استون قرار داده و سپس با آب شسته و

۲-۵-۳ تعیین حجم بافر

برای تنظیم pH محلول، از بافر استات ۰/۱ مولار با $\text{pH}=4/5$ استفاده شد. به این صورت که حجم‌های مختلفی از این بافر به محلول‌هایی با مقادیر یکسان از مس و روی افزوده شد. سپس مطابق روش، فرایند بازیابی انجام شد. نتایج حاصل را در شکل (۲) مشاهده می‌کنیم. براساس نتایج نمایش‌یافته، مقدار ۳ میلی‌لیتر بافر، به‌عنوان حجم بهینه بافر در نظر گرفته شد.

۲-۵-۴ بررسی مقدار جاذب

به منظور بررسی اثر مقدار جاذب بر درصد بازیابی، محلول‌های یکسانی مطابق روش تهیه شد و مقدار جاذب آن در گستره ۰/۰۲ تا ۰/۲۰ گرم تغییر داده شد. با توجه به نتایج حاصل در شکل (۳) مقدار بهینه جاذب ۰/۰۸ گرم اختیار شد.

۲-۵-۵ بررسی زمان همزدن محلول مس و روی در مرحله جذب

در این بخش، مقدار ۰/۰۸ گرم جاذب در محلول‌هایی حاوی ۶/۵ میکروگرم از هر دو فلز مس و روی و ۳ میلی‌لیتر بافر ریخته و در زمان‌های بین ۱ تا ۶۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی هم زده شد. ادامه کار مطابق روش کار ۲-۵ انجام شد. نتایج به‌دست آمده را در شکل (۴) مشاهده می‌کنیم، که با افزایش زمان همزدن از ۱ به ۳۰ دقیقه، درصد بازیابی افزایش می‌یابد و سپس ثابت می‌شود. در نتیجه زمان بهینه ۳۰ دقیقه برای ادامه آزمایشات اختیار شد.

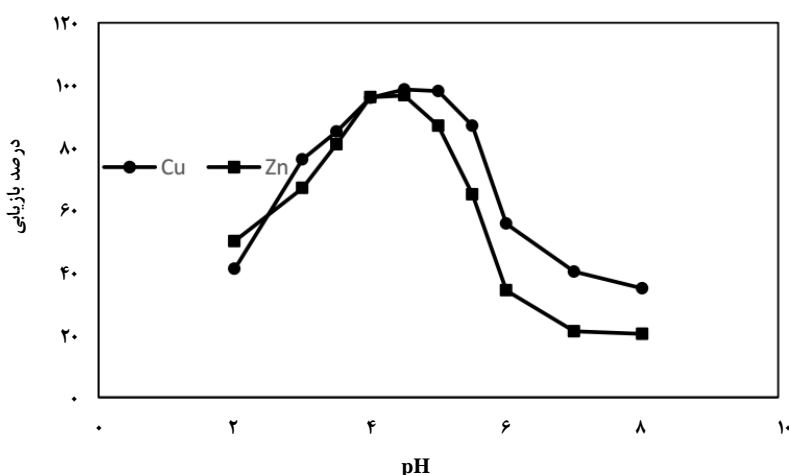
بهینه‌سازی شرایط آزمایش به روش بررسی یک عامل در هر زمان، با تغییر یک عامل مورد بررسی در هر مرحله وثابت نگهداشتن بقیه عوامل انجام شد.

۲-۵-۱ شرایط بهینه به‌کار رفته در دستگاه جذب اتمی شعله برای اندازه‌گیری مس و روی

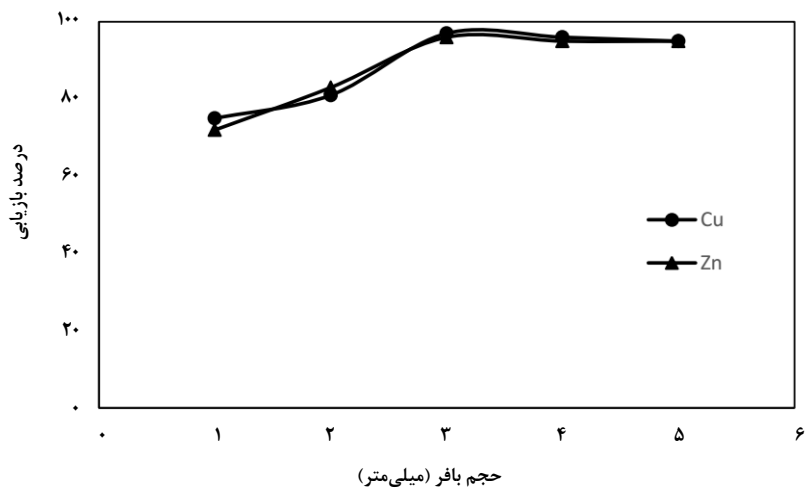
شرایط بهینه مورد استفاده در دستگاه جذب اتمی شعله برای اندازه‌گیری مس و روی مطابق دستورالعمل دستگاه برای این فلزات است که در جدول (۱) درج شده‌اند.

۲-۵-۲ بررسی اثر pH

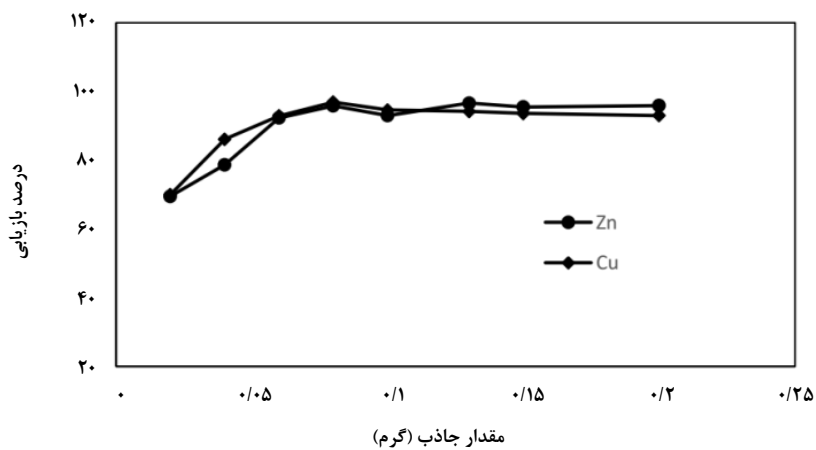
از آنجایی که pH محلول‌های آبی یک پارامتر تجزیه‌ای مهم در روش SPE است، تأثیر آن بر پیش‌تغلیط کاتیون‌های Zn^{2+} و Cu^{2+} بررسی شد. برای این کار، محلول‌های یکسانی مطابق روش بیان شده تهیه و تنظیم pH محلول‌های مورد نظر در گستره ۲ تا ۸، با استفاده از NaOH و HCl رقیق انجام شد. نتایج به صورت شکل (۱)، گزارش شده است. با توجه به نمودار مشخص می‌شود که بازیابی برای مس در $\text{pH}=4/5-5$ و برای روی در $\text{pH}=4-4/5$ بیشینه است. بنابراین برای ادامه کار $\text{pH}=4/5$ به‌عنوان مقدار بهینه اختیار شد. در ادامه، pH محلول با استفاده از بافر استات ۰/۱ مولار روی $\text{pH}=4/5$ تنظیم شد.



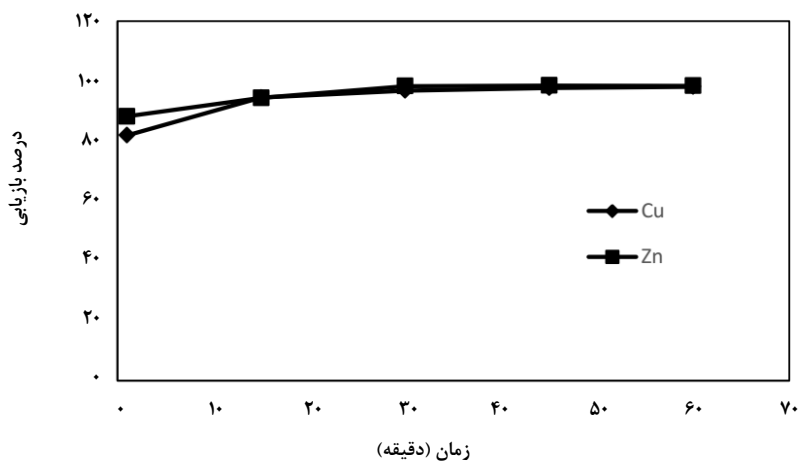
شکل ۱. اثر pH بر درصد بازیابی یون‌های مس و روی.



شکل ۲. اثر حجم بافر بر درصد بازیابی مس و روی.



شکل ۳. نمودار اثر مقدار جاذب بر درصد بازیابی فلزات مس و روی.



شکل ۴. اثر مدت زمان هم‌زدن بر واجذب یون‌های مس و روی.

۲-۵-۶ انتخاب شوینده مناسب

به منظور دستیابی به یک شوینده مطلوب برای واجذب یون‌های مس و روی به طور کامل از روی جاذب، محلول‌هایی حاوی ۶/۵ میکروگرم از هر یک از دو فلز مس و روی در حجم ۱۰ میلی‌لیتر مطابق روش کار بخش ۲-۵ ساخته و به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی هم زده و سپس صاف شد. برای واجذب یون‌های مس و روی از شوینده‌های مختلفی از قبیل سدیم تیو سولفات، سولفوریک اسید، کلریدریک اسید، نیتریک اسید و اتیلن دی آمین تترا استیک اسید استفاده شد. نتایج در جدول (۲) درج شده است. طبق نتایج، از میان شوینده‌های به کار گرفته شده، سدیم تیوسولفات مناسب‌تر تشخیص داده شد.

جدول ۲. اثر شوینده‌های مختلف بر واجذب یون‌های مس و روی.

درصد بازایی مس	درصد بازایی روی	نوع شوینده
۹۹/۷	۹۹/۳	تیو سولفات سدیم ۰/۱ مولار
۹۲/۲	۹۰/۲	سولفوریک اسید ۰/۱ مولار
۶۴/۲	۴۵/۰	کلریدریک اسید ۰/۱ مولار
۵۶/۳	۳۴/۹	اتیلن دی آمین تترا استیک اسید

۲-۵-۷ بهینه‌سازی غلظت و حجم شوینده

برای بررسی تاثیر غلظت حلال شوینده بر میزان واجذب، محلول‌های یکسانی شامل ۶/۵ میکروگرم از هر کدام از دو فلز روی و مس در حجم ۱۰ میلی لیتر تهیه و مطابق روش کار ۲-۵ استخراج شدند. سرانجام، به منظور بازایی یون‌های استخراج شده بر روی جاذب، از ۴ میلی لیتر سدیم تیو سولفات با غلظت‌های متفاوت استفاده شد. نتایج در جدول (۳) درج شده است. با توجه به نتایج جدول (۳)، غلظت ۰/۱ مولار سدیم تیو سولفات به‌عنوان غلظت بهینه حلال شوینده اختیار شد. همچنین، طبق بررسی‌های انجام شده، با استفاده از حجم‌های معادل ۴ میلی‌لیتر به بالا، عمل بازایی به طور کامل انجام می‌شود، ولی از آنجا که با به کارگیری حجم‌های بیشتر فاکتور پیش تغلیظ کاهش می‌یابد، کمترین مقدار حلال شوینده، ۴ میلی‌لیتر، که قادر

به بازایی کامل یون‌های استخراج شده باشد، به‌عنوان حجم بهینه حلال شوینده اختیار شد. که نتایج آن در جدول (۴) درج شده است.

جدول ۳. اثر غلظت حلال شوینده بر واجذب یون‌های مس و روی.

غلظت شوینده (مولار)	درصد بازایی مس	درصد بازایی روی
۰/۰۱	۹۵/۱	۷۶/۱
۰/۰۵	۹۸/۳	۹۴/۵
۰/۱۰	۹۹/۲	۹۹/۰
۰/۲۰	۹۸/۴	۹۸/۹
۰/۳۰	۹۸/۱	۹۸/۶
۰/۵۰	۹۶/۸	۹۷/۴

جدول ۴. اثر حجم شوینده بر مقدار بازایی فلزات مس و روی.

حجم شوینده (mL)	درصد بازایی مس	درصد بازایی روی
۲	۸۵/۵	۷۹/۷
۳	۹۵/۱	۹۴/۱
۴	۹۸/۰	۹۷/۴
۵	۹۹/۱	۹۸/۱
۶	۹۹/۲	۹۸/۹

۲-۵-۸ بهینه‌سازی زمان هم زدن محلول واجذب

برای بررسی تأثیر زمان هم زدن محلول بر واجذب یون‌های مس و روی، محلول‌های حاوی ۶/۵ میکروگرم از یون‌های مورد مطالعه طبق روش ۲-۵ آماده و تغلیظ شدند. سپس جاذب مورد استفاده توسط ۴ میلی لیتر سدیم تیو سولفات ۰/۱ مولار، به منظور واجذب یون‌های روی و مس در گستره زمانی ۵ تا ۳۰ دقیقه در یک بشر روی همزن مغناطیسی هم‌زده شد. نتایج مندرج در جدول (۵) نشان می‌دهد که در زمان بالاتر از ۱۵ دقیقه بازایی به طور کامل صورت می‌گیرد. در نتیجه زمان تماس ۱۵ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه محلول واجذب اختیار شد.

جدول ۵. تأثیر زمان هم زدن محلول واجذب بردرصد بازبازی دو فلز روی و مس.

زمان هم‌زدن (دقیقه)	درصدبازیابی مس	درصدبازیابی روی
۵	۸۷/۱	۷۶/۹
۱۰	۹۶/۸	۹۳/۶
۱۵	۹۹/۳	۹۸/۷
۲۰	۹۹/۰	۹۸/۹
۲۵	۹۹/۳	۹۹/۲
۳۰	۹۹/۱	۹۸/۸

۷۰۰ میلی‌لیتر و در شرایط بهینه، مطابق روش کار ۲-۵ آماده شدند. یون‌های جذب شده توسط جاذب، با ۴ میلی لیتر سدیم تیوسولفات ۰/۱ مولار واجذب ومحلول زیر صافی توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل را در جدول (۷) درج کرده‌ایم. طبق نتایج حاصل، میزان بازبازی یون‌های مس و روی، به‌ترتیب، تا حجم‌های ۶۰۰ و ۴۰۰ میلی لیتر کمی است. از این طریق و طبق فرمول زیر می‌توان فاکتور پیش تغلیظ را محاسبه کرد.

حجم محلول نهایی /حجم محلول اولیه= فاکتور پیش تغلیظ

بنابراین فاکتور پیش تغلیظ برای فلز مس ۱۵۰ و برای فلز روی ۱۰۰ است.

جدول ۷. اثر حجم محلول بر درصد بازبازی یون‌های مس و روی.

حجم نمونه (mL)	درصدبازیابی مس	درصدبازیابی روی
۱۰	۹۹/۷	۹۹/۸
۵۰	۹۹/۷	۹۹/۸
۱۰۰	۹۹/۸	۹۹/۶
۲۰۰	۹۹/۵	۹۹/۸
۳۰۰	۹۹/۷	۹۹/۲
۴۰۰	۹۹/۶	۹۸/۲
۵۰۰	۹۸/۲	۹۲/۹
۶۰۰	۹۶/۳	۸۶/۰
۷۰۰	۸۷/۹	۷۱/۲

۳. ارزیابی روش

۳-۱ بررسی تکرارپذیری روش

برای بررسی تکرارپذیری روش، ۷ محلول ۱۰ میلی لیتری مشابه، حاوی ۶/۵ میکروگرم از یون‌های مس و روی مطابق روش بیان شده جداسازی و واجذب یون‌ها نیز انجام شد. سپس جذب هر یک از یون‌ها توسط دستگاه جذب اتمی در مقابل محلول شاهد خوانده شد. با توجه به نتایج حاصل، مقدار انحراف استاندارد نسبی هر یک از یون‌ها به صورت زیر است:

$$\%RSD = S/\bar{X} \times 100$$

۲-۵-۹ بررسی غلظت یون‌های مس و روی

برای به دست آوردن مدل‌های جذبی، غلظت محلول‌های دارای یون‌های مس و روی بررسی شد. به این منظور، مقدار ۵۰ میلی لیتر محلول‌های حاوی یون‌های مورد نظر با غلظت‌های مختلف به ۰/۱ گرم جاذب اضافه و در ادامه مطابق یادشده در بخش ۲-۵ حذف یون‌ها صورت گرفت. سرانجام، جذب آن توسط دستگاه طیف سنجی جذب اتمی خوانده شد و نتایج در جدول (۶) درج شد. همانطور که در جدول (۶) درج شده است، با افزایش غلظت از درصد حذف کاسته می‌شود که دلیل آن می‌تواند کاهش یافتن مکان‌های فعال موجود بر روی جاذب و اشباع شدن آنها باشد.

جدول ۶. اثر غلظت اولیه محلول بر درصد

بازبازی فلز روی و مس.

غلظت اولیه (mg/L)	درصد بازیابی مس	درصد بازیابی روی
۲۰	۹۳/۱	۹۱/۴
۳۰	۸۷/۶	۷۵/۲
۴۰	۷۲/۰	۶۰/۸
۵۰	۶۲/۸	۴۹/۵
۶۰	۵۳/۱	۴۲/۱

۲-۶ تعیین حد نهایی رقت

حد نهایی رقت، یعنی بیشترین حجمی از نمونه که بتوان مقدار معینی از آنالیت را به طور کمی از آن استخراج و بازبازی کرد. برای تعیین حد نهایی رقت، محلول‌هایی حاوی ۶/۵ میکروگرم از هر یک از یون‌های مورد مطالعه، در حجم‌های مختلف از ۱۰ تا

برای فلز مس

از $\pm 5\%$ درصد در اندازه‌گیری هر یک از کاتیون‌های مس و روی ایجاد کند. نتایج حاصل در جدول (۸) درج شده است.

$$\%RSD=8.32 \times 10^{-3} / 0.552 \times 100 = \pm 1.51$$

برای فلز روی

$$\%RSD=6.73 \times 10^{-3} / 0.481 \times 100 = \pm 1.17$$

۳-۳ تعیین گستره خطی و نمودار درجه‌بندی

برای ترسیم نمودار مدرج‌سازی، نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف از مس و روی در شرایط بهینه و بر اساس روش کار ۲-۵ استخراج و در نهایت جذب آنها با استفاده از دستگاه جذب اتمی خوانده شد. گستره خطی برای یون مس 0.10 تا 5.0 میکروگرم بر میلی‌لیتر و برای یون روی 0.80 تا 2.0 میکروگرم بر میلی‌لیتر در محلول اولیه به‌دست آمد.

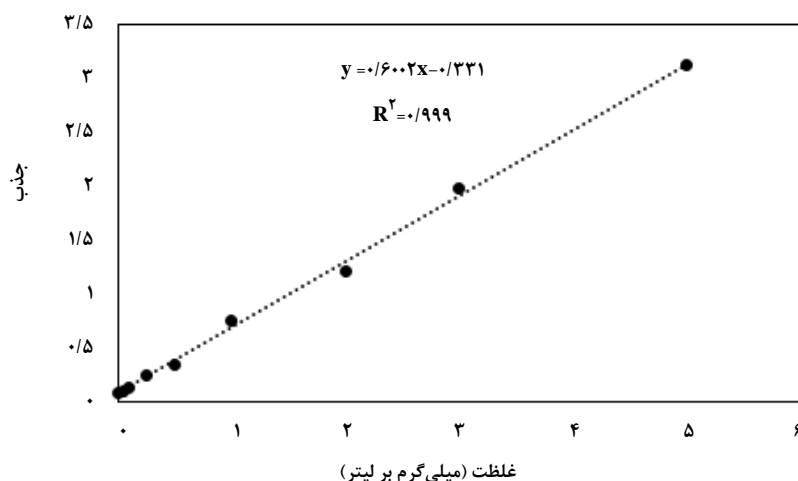
معادله نمودار مدرج‌سازی برای مس $A=0.6002C-0.331$ و برای فلز روی $A=0.5658C+0.116$ با ضریب همبستگی، به ترتیب، 0.9994 و 0.9995 محاسبه شد. نمودار مدرج‌سازی را در شکل‌های (۵) و (۶) مشاهده می‌کنیم.

۲-۳ بررسی اثر مزاحمت

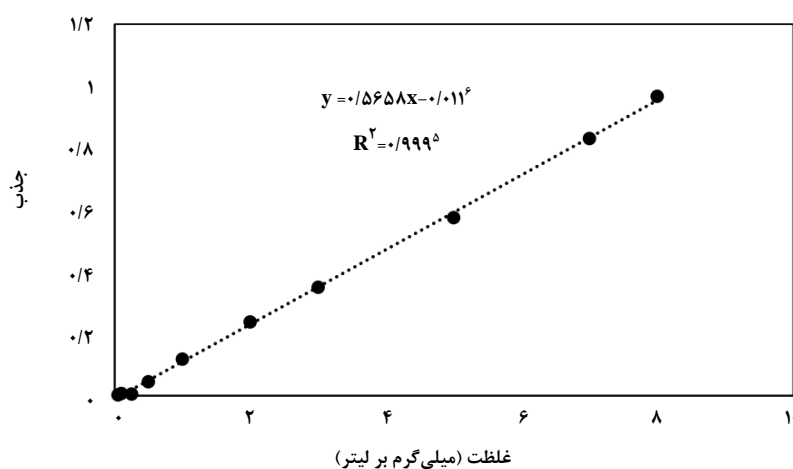
مقادیر متفاوتی از نمک‌ها و یون‌های فلزی مختلف به محلول‌های دارای $6/5$ میکروگرم مس و روی، به طور جداگانه اضافه شدند. مراحل کار مشابه بخش ۲-۵ انجام گرفت. با افزایش تدریجی مقدار یک آنیون یا کاتیون خاص در طول آنالیزهای متوالی و بررسی مقادیر جذب به‌دست آمده در هر مرحله، حد مزاحمت برای کاتیون‌ها و آنیون‌های مورد بررسی، مشخص شد. حد مزاحمت، مقداری از کاتیون یا نمکی در نظر گرفته می‌شود که خطایی کمتر

جدول ۸. اثر میزان مزاحمت‌ها بر جذب یون‌های مس و روی.

حد مزاحمت برای روی	حد مزاحمت برای مس	یون یا نمک مورد نظر
۱۵۰	۱۵۰	Co ²⁺
۱۵۰	۱۰۰	Cd ²⁺
۵۰	۵۰	Mg ²⁺
۱۰۰	۲۰۰	Pd ²⁺
۱۰۰	۱۰۰	Fe ³⁺
۷۵	۵۰	Ca ²⁺
۱۰۰	۷۵	Ba ²⁺
۵۰	۱۰۰	Mn ²⁺
۲۰۰	۱۵۰	Ag ⁺
۲۰۰	۱۵۰	Na ⁺
۲۵۰	۱۵۰	K ⁺
۱۰۰۰	۱۵۰۰	Cl ⁻
۱۰۰۰	۱۰۰۰	CO ₃ ²⁻
۱۰۰۰	۱۰۰۰	Br ⁻
۱۰۰۰	۱۰۰۰	NO ₃ ⁻



شکل ۵. نمودار مدرج سازی برای اندازه گیری مس.



شکل ۶. نمودار مدرج سازی برای اندازه گیری روی.

۳-۴ تعیین حد تشخیص

حد تشخیص، حداقل غلظتی از نمونه است که می توان با درجه اطمینان معلومی آشکار سازی شود. از نظر کمی، حد تشخیص معادل با غلظتی از عنصر است، که سیگنال معادل با سه برابر انحراف نسبی مربوط به نمونه شاهد داشته باشد. برای تعیین حد تشخیص روش، تعداد ۷ نمونه محلول شاهد با pH=۴/۵ تهیه و سپس مطابق روش ۲-۵ میزان جذب محاسبه شد.

با توجه به اینکه S_b انحراف استاندارد شاهد معادل $9/8 \times 10^{-4}$ برای مس به دست آمد، حد تشخیص روش به صورت زیر محاسبه شد:

$$CDL = 3 S_b / m$$

$$CDL = 3 \times 9.8 \times 10^{-4} / 0.6002 = 4.8 \times 10^{-3} \mu\text{g/mL}$$

در این رابطه m شیب نمودار درجه بندی مس است.

همچنین، حد تشخیص برای فلز روی عبارت است از:

$$CDL = 3 \times 6.3 \times 10^{-4} / 0.5658 = 3.3 \times 10^{-3} \mu\text{g/mL}$$

در این رابطه شیب نمودار درجه بندی روی است.

۳-۵ آزمایشهای هم دمای جذب

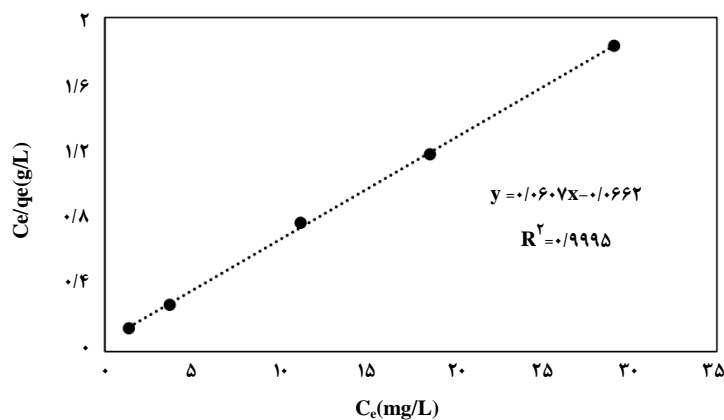
۳-۵-۱ هم دمای لانگمویر

در مدل لانگمویر سازوکار جذب از نوع پوشش سطحی تک لایه است. داده های مربوطه همدمدا در شکل (۷) برای فلز مس و شکل (۸) برای فلز روی، نموده شده اند. با ارزیابی معادله خط و مقدار ضریب همبستگی مشخص شد که فرایند در این مطالعه، از مدل لانگمویر پیروی می کند.

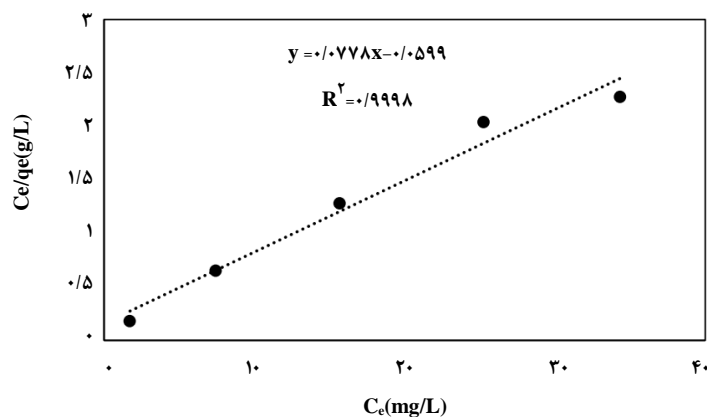
۲-۵-۳ هم دمای فروندلیچ

نسبت به $\log C_e$ به دست می آیند. باتوجه به نتایج جدول ارائه شده در بخش ۲-۸-۱، $\log q_e$ و $\log C_e$ محاسبه و داده های به دست آمده در شکل (۹) برای فلز مس و نیز در شکل (۱۰) برای فلز روی، آمده است.

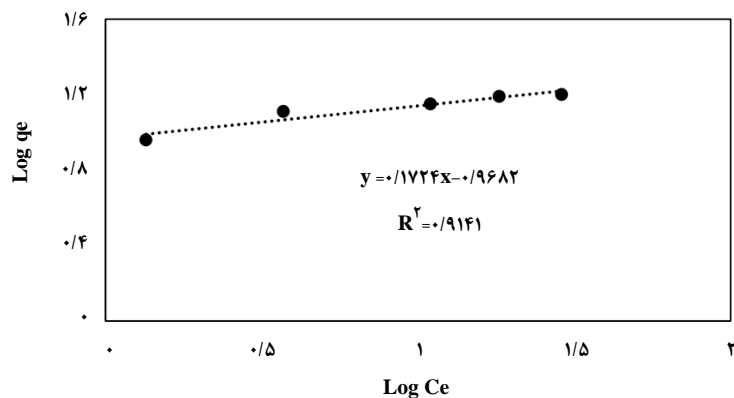
در معادله فروندلیچ، C_e غلظت تعادلی بر حسب میلی گرم بر لیتر، q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم هستند. همچنین K و n ثابت های فروندلیچ اند که با ترسیم نمودار $\log q_e$



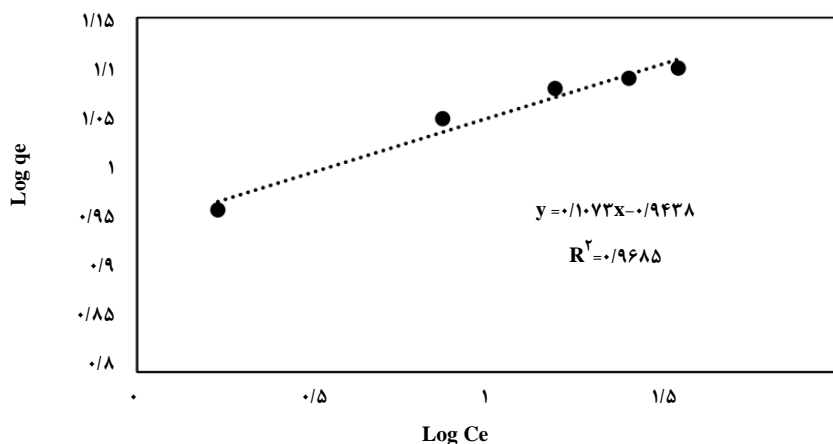
شکل ۷. همدمای لانگمویر برای حذف فلز مس.



شکل ۸. هم دمای لانگمویر برای حذف فلز روی.



شکل ۹. همدمای فروندلیچ حذف مس به واسطه ۰/۱ گرم جاذب.



شکل ۱۰. همدمای فروندلیچ برای حذف روی به واسطهٔ ۰/۱ گرم جاذب.

ارزیابی صحت روش مورد نظر برای اندازه‌گیری مس در نمونه‌های حقیقی در دسترس نبود، مقدار مشخصی از آنالیت‌ها به کلیهٔ نمونه‌ها اضافه و درصد بازیابی آنالیت‌ها محاسبه شد و نتایج حاصل در جدول (۹) درج شد.

۳-۷ مقایسه روش ارائه شده با تحقیقات انجام شده دیگر کاربرد جاذب یادشده با یک رشته جاذب سبز دیگر مقایسه شده است که در جدول (۱۰) به آن اشاره شده است.

۳-۶ تعیین مقدار فلزات مس و روی در نمونه حقیقی به روش افزایش استاندارد

به منظور تعیین صحت روش مورد نظر برای اندازه‌گیری یون‌های مس و روی در نمونه‌های حقیقی، دو نمونه آب (آب چاه و آب آشامیدنی دانشگاه شهید باهنر کرمان) و یک نمونه مو مورد استفاده قرار گرفت. مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از هر یک از نمونه‌ها طبق روش آورده شده آزمایش شد و در نهایت جذب آن‌ها به کمک دستگاه طیف سنجی جذب اتمی خوانده شد. از آنجا که نمونه استاندارد برای

جدول ۹. اندازه‌گیری مس و روی در نمونه‌های حقیقی مختلف

نمونه حقیقی	مقدار یافت شده (μg/L)	مقدار اضافه شده (μg/L)	مقدار یافت شده (μg/L)	درصد بازیابی
آب چاه دانشگاه شهید باهنر	مس: ۱۰/۳۴	۱۰/۰۰	۲۰/۱۶	۹۸/۲
	روی: ۸/۲۷	۱۰/۰۰	۱۸/۲۵	۹۹/۸
آب آشامیدنی دانشگاه شهید باهنر	مس: -	۱۰/۰۰	۱۰/۲۱	۱۰۲/۱
	روی: ۶/۷۱	۱۰/۰۰	۱۶/۶۳	۹۹/۲
	μg/g	μg/g		
مو	مس: ۱۲/۲۳	۱۰/۰۰	۲۱/۹۴	۹۷/۱
	روی: ۲۰/۸۱	۱۰/۰۰	۳۰/۴۴	۹۶/۳

جدول ۱۰. مقایسه ساقه نعناع به‌عنوان جاذب سبز با تحقیقات انجام شده دیگر.

مرجع	زمان تماس (دقیقه)	ماکزیمم ظرفیت جذب (mg/g)	نوع عنصر	نوع جاذب
[۱۹]	۲۴۰	۸/۸۹	Cu	Sodium bicarbonate modified wheatstraw
[۲۰]	-	۵/۵۴	Zn	Activated almond shell
[۲۱]	۱۲۰	۱۱/۰ ۱۲/۵۲	Cu Zn	Hardwood
[۲۱]	۱۲۰	۴/۵۴ ۶/۷۹	Cu Zn	Corn straw
[۲۲]	۳۰	۴/۷۹	Zn	Nanostructured cedarleaf ash
کار حاضر	۳۰	۱۶/۴۸ ۱۲/۸۵	Cu Zn	Mint stem

۴. نتیجه‌گیری کلی

در این کار، از پسماند ساقه گیاه نعناع پس از فرایند عصاره‌گیری به‌عنوان یک جاذب در دسترس و ارزان برای حذف فلزات سنگین روی و مس استفاده شد. نتایج حاصل حاکی از مناسب بودن این جاذب‌اند.

در بررسی‌های انجام شده، pH مناسب ۴/۵ اختیار شد. همچنین، از ۴ میلی لیتر سدیم تیوسولفات ۰/۱ مولار به‌عنوان شوینده بهره گرفته شد. ظرفیت جذب تک لایه‌ای با توجه به مدل جذبی لانگمویر برای مس و روی، به ترتیب، ۱۶/۴۸ و ۱۲/۸۵ میلی گرم بر گرم به‌دست آمد که در مقایسه با چندین جاذب دیگر برای حذف این فلزات از ظرفیت جذب بیشتری برخوردارند. ظرفیت جذب بالاتر فلز مس نسبت به فلز روی را می‌توان به خاصیت الکترونگاتیوی بیشتر این فلز نسبت داد. زمان کوتاه ۳۰ دقیقه در مرحله جذب، یکی دیگر از مزایای آن به‌شمار می‌آید. حد تشخیص روش بر اساس سه برابر انحراف استاندارد محلول شاهد، به ترتیب، برای مس و روی، $10^{-3} \times 4/8$ و $10^{-3} \times 2/6$ میکروگرم بر میلی لیتر است که نشان دهنده حد تشخیص مناسب روش است.

مراجع

- [1] Barati, A. H, Maleki, A., Alasvand., M, "Multi-trace elements level in drinking water and the prevalence of multi-chronic arsenical poisoning in residents in the west area of Iran", Science of the Total Environment, 408, 1523-1529, (2010).
- [2] Cummins, E., "Judith Merril: An Annotated Bibliography and Guide", Aug 17, (2010).
- [3] Karagunduz, A., Kaya, Y., Keskinler, B., Oncel, S., "Influence of surfactant entrapment to dried alginate beads on sorption and removal of Cu²⁺ ions", Journal of hazardous materials, 131, 79-83, (2006).
- [4] El-Shahat, M. F., Moawed, E. A., Burham, N., "Preparation, characterization and applications of novel iminodiacetic polyurethane foam (IDA-PUF) for determination and removal of some alkali metal ions from water", Journal of hazardous materials, 160, 629-633, (2008).
- [5] Walas, S., Borowska, E., Mrowiec, H., "Application of zeolite Y to preconcentration and FI-FAAS determination of Pb, Cd, Cu and Zn", Chemia analityczna, 50, 825-839, (2005).
- [6] Pillay, K., Cukrowska, E. M., Coville, N. J., "Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution", Journal of hazardous materials, 166, 1067-1075, "2009".

- [7] Jusoh, A., Shiung, L. S., Noor, M. J., "A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead", *Desalination*, 206, 9-16, (2007).
- [8] Çoruh, S., Geyikçi, F., Kılıç, E., Çoruh, U., "The use of NARX neural network for modeling of adsorption of zinc ions using activated almond shell as a potential biosorbent", *Bioresource technology*, 151, 406-410, (2014).
- [9] Salim, R., Al-Subu, M., Abu-Shqair, I., Braik, H., "Removal of zinc from aqueous solutions by dry plant leaves", *Process Safety and Environmental Protection*, 81, 236-242, (2003).
- [10] Lee, S. M., Ong, S. T., "Oxalic acid modified rice hull as a sorbent for methylene blue removal", *APCBEE procedia*, 9, 165-169, (2014).
- [11] Annadurai, G., Juang, R. S., Lee, D. J., "Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels", *Water Science and Technology*, 47, 185-190, (2003).
- [۱۲] خالو، ش.، وثوقی، ش.، غلامنیا، ر.، "کارایی دو نوع پوست بادام در حذف جیوه از محلول‌های آبی"، ماهنامه علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، سال هفدهم، شماره سوم، (۱۳۹۲).
- [13] Marković, S., Stanković, A., Lopičić, Z., Lazarević, S., Stojanović, M., Uskoković, D., "Application of raw peach shell particles for removal of methylene blue", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 716-724, (2015).
- [14] Fu, F., Wang, Q., "Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review", *Journal of environmental management*, 92, 407-418, (2011).
- [15] Cardwell, A., J, Hawker, D. W., Greenway, M., "Metal accumulation in aquatic macrophytes from southeast Queensland, Australia", *Chemosphere*, 48, 653-663, (2002).
- [16] Paulino, A., T., Minasse, F., A., Guilherme, M., R., Reis, A., V., Muniz, E., C., Nozaki, J., "Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters", *Journal of colloid and interface science*, 301, 479-487, (2006).
- [17] Adei, E., Forson-Adaboh, K., "Toxic (Pb, Cd, Hg) and essential (Fe, Cu, Zn, Mn) metal content of liver tissue of some domestic and bush animals in Ghana", *Food Additives and Contaminants: Part B*, 1, 100-105, (2008).
- [18] Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika M., Vennilamani, N., Pattabhi, S., "Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions", *Bioresource technology*, 87, 129-132, (2003).
- [۱۹] ملکی، ا.، زندی، ش.، محوی، ا.ح.، "جذب بیولوژیکی یونهای کادمیم و مس از محیط آبی توسط سبوس گندم اصلاح‌شده به روش شیمیایی"، مجله علوم دانشگاه علوم پزشکی کردستان، دوره هفدهم، تابستان (۱۳۹۱).
- [20] Çoruh, S., Geyikçi, F., Kılıç, E., Çoruh, U., "The use of NARX neural network for modeling of adsorption of zinc ions using activated almond shell as a potential biosorbent", *Bioresource technology*, 151, 406-410, (2014).
- [21] Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M., B., Hay, A., G., "Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution", *Bioresource technology*, 102, 8877-8884, (2011).
- [22] Hafshejani, L., D., Nasab, S., B., Gholami, R., M., Moradzadeh, M., Izadpanah, Z., Hafshejani, S., B., Bhatnagar, A., "Removal of zinc and lead from aqueous solution by nanostructured cedar leaf ash as biosorbent", *Journal of molecular liquids*, 211, 448-456, (2015).