

استفاده از نانو الیاف پلیمری الکترورسی آغشته به لیگاند جاذب برای تعیین مس در آب شهرستان اراک

سمیه مشهدی

باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک، اراک، ایران

حسین مردانی تودشکی، محمد علیمردادی*⁺

گروه شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک، اراک، ایران

چکیده: در این پژوهش، نانوالیاف با استفاده از الکترورسی محلول پلی استایرن در حلال THF / DMF تولید شد. پارامترهای مهم مانند ولتاژ، فاصله بین تزریق و جمع کننده، سرعت تزریق، غلظت پلی استایرن و سرعت چرخش جمع کننده در روش الکترورسی بهینه سازی شد. نتیجه‌ها نشان داد که در بازه‌ی معین، با افزایش ولتاژ، فاصله الکترورسی زیاد، شدت جریان تزریق پایین و سرعت بالای جمع کننده، نانو الیافی دارای ساختار زنجیری منظم و قطر کم‌تر به دست می‌آید. در شرایط بهینه، الیاف پلی استایرنی دارای قطر میانگین ۷۰-۱۰۲ nm بودند. جاذب پلی استایرن با دی تیزون اصلاح شد. با انتخاب بهترین شرایط، نانو الیاف پلی استایرن اصلاح شده با قطر میانگین ۷۳-۱۲۶ nm تولید شد. نانوالیاف پلی استایرنی تولید شده، برای پیش تغلیظ مس در نمونه پساب مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای اثرگذار در استخراج همانند مقدار جاذب، pH، نوع و حجم حلال شوینده و مقدار نمک، به روش تک متغیره بررسی و بهینه شد. با توجه به نتیجه‌ها، شرایط بهینه عبارتند از: مقدار فاز جامد: ۰٫۰۰۶ g، pH=۷، حلال شوینده: محلول استونیتریل با حجم ۰٫۷ mL، نمک پتاسیم نترات ۰٫۱۳ g. این روش روی نمونه‌های حقیقی استفاده شد و نتیجه‌های خوبی به دست آمد. فاکتور تغلیظ بالا و حد تشخیص خیلی خوب این روش از جمله نکته‌های برجسته آن می باشد.

واژه‌های کلیدی: الکترورسی؛ نانو الیاف؛ پلی استایرن؛ اصلاحگر؛ مس؛ استخراج فاز جامد

KEYWORDS: Electro-Span; Nanofibers; Polystyrene; Modifier; Copper; Solid phase extraction.

مقدمه

نانو الیاف، نانو پوشش‌ها، نانو کامپوزیت‌ها، نانو بلورها و نانو کپسول‌ها تقسیم‌بندی می‌شوند^(۲) [۲، ۳]. الیاف رشته‌های بسیار باریکی هستند که دارای طول بلندی نسبت به قطر خود هستند و به دو دسته طبیعی و مصنوعی تقسیم می‌شوند. با پیشرفت فناوری نانو،

نانوفناوری تولید کارآمد مواد و دستگاه‌ها و سامانه‌ها با کنترل ماده در مقیاس نانومتر و بهره برداری از ویژگی‌ها و پدیده‌های نوظهوری است که در مقیاس نانو توسعه یافته‌اند^(۱) [۱]. نانومواد بر اساس شکل به دسته‌های گوناگون از جمله: نانوذره‌ها،

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: m.alimoradi599@ymail.com

بی‌بافت تولید شده از نانوالیاف، حفره‌های خیلی کوچکی دارند و تخلخل این غشاها زیاد است، پس راندمان فیلتراسیون در آن‌ها بالاست. این ویژگی باعث شده که مورد مناسبی برای کاربردهای متنوع صاف کردن در زمینه‌های نظامی (مانند ماسک‌های شیمیایی) و یا صنعتی (مانند صافی برای موتورها و ژنراتورهای که خیلی کثیف می‌شوند) و بهداشتی (مانند صافی‌های هوا) باشند [۱۶-۱۳]. استخراج فاز جامد (SPE) یک روش آماده‌سازی نمونه است که برای تغلیظ و خالص‌سازی نمونه به کار می‌رود، به سادگی به صورت خودکار در می‌آید. فناوری پیشرفته‌تر استخراج فاز جامد، اصلاح شده می‌باشد، اساس این روش شبیه SPE معمولی است، با این تفاوت که در این جا ترکیبی که با آنالیت برهم کنش‌پذیر دارد روی فاز جامد قرار می‌گیرد. ماده‌ی که روی جاذب تثبیت می‌شود، به طور معمول یک لیگاند آلی است [۱۷]. در سال‌های اخیر، فازهای جامد اصلاح شده با لیگاندهای گوناگون، کاربرد گسترده‌ای در تغلیظ و جداسازی مقادیر کمی کاتیون‌های فلزی از محیط‌های متفاوت داشته‌اند. آلودگی فلزهای سنگین یک مشکل موجود و در حال توسعه در جهان می‌باشد. این یون‌ها زیست‌تخریب‌پذیر نیستند و حتی در غلظت‌های کم نیز می‌توانند برای موجودات زنده که انسان‌ها را هم شامل می‌شود سمی باشند^(۸) [۱۸، ۱۹].

بنابراین در این پژوهش، ابتدا نانو الیاف پلیمری تهیه و با دی‌تیزون اصلاح شد و پارامترهای تأثیرگذار بر الکتروروسی بررسی و بهینه شد. سپس استخراج یون‌های مس توسط نانو الیاف تهیه شده، مورد بررسی قرار گرفته و اثر عامل‌های گوناگون بر کارایی روش بررسی شد. در خاتمه از جاذب برای نمونه‌های حقیقی مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

مواد شیمیایی استفاده شده در این مطالعه عبارتند از: پلی‌استایرن، دی‌تیزون ($C_{13}H_{12}N_4S$)، دی‌متیل فرم‌امید (DMF)، تتراهیدروفوران (THF)، اتانول، متانول و استونیتریل از شرکت Merck، پتاسیم نیترات، مس نیترات از شرکت Aldrich. دستگاه‌های به کار برده شده عبارتند از: میکروسکوپ نوری ساخت شرکت Nikon، دستگاه الکتروروسی ساخت شرکت نانومقیاس ایران، دستگاه فراصوت ساخت شرکت ULTRA (مدل VGT-1730QTD)، میکروسکوپ الکترونی ساخت شرکت KYKY

تولید الیاف با قطر نانومتری مورد توجه فراوانی قرار گرفته است. نانوالیاف به صورت الیاف با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر تعریف می‌شوند [۴-۶]. از جمله ویژگی‌های آن‌ها می‌توان به نسبت سطح به حجم زیاد و قابلیت انعطاف‌پذیری در ویژگی‌های سطحی اشاره کرد. روش‌های بسیاری که می‌توانند منجر به تولید الیاف با قطرهای نانومتری شوند عبارتند از کشش، تولید از قالب، تفکیک فازی، خودآرایی و الکتروروسی [۷، ۸].

الکتروروسی روشی با نیروی محرکه الکترواستاتیکی برای تولید نانوالیاف است. نانوالیاف از محلول مایع یا مذاب پلیمری که از لوله موئین به منطقه‌ای با میدان الکتریکی بالا تغذیه می‌شود، تشکیل می‌شوند. زمانی که نیروهای الکترواستاتیکی بر کشش سطحی مایع غلبه می‌کنند، یک مخروط تیلور تشکیل می‌شود و یک جت باریک به سرعت به سمت جمع‌کننده متصل به زمین و یا با بار مخالف شتاب می‌گیرد. ناپایداری در این جت موجب حرکت‌های ضربه‌ای شدید می‌شود که در نتیجه جت طویل و باریک شده و اجازه می‌دهد حلال تبخیر شود و یا مذاب سرد شود و نانوالیاف روی سطح هدف تشکیل شوند [۹، ۱۰]. پارامترهای مؤثر بر الکتروروسی الیاف به طور عمومی می‌تواند در قالب پارامترهای مربوط به انحلال پلیمر و پارامترهای مربوط به شرایط عملیات طبقه بندی شود. همچنین با شناختن این عامل‌ها این امکان وجود دارد که با تغییر پارامترهای فوق الیاف نانو با ریخت‌شناسی متفاوت تولید نمود [۱۱، ۱۲].

الکتروروسی یکی از روش‌های ممکن در تولید نانو الیاف پیوسته می‌باشد. نانو الیاف الکتروروسی شده، ویژگی‌های دلخواهی را به نمایش می‌گذارند که امکان استفاده از آن‌ها را در بسیاری از کاربردها از جمله آرایشی و بهداشتی، دفاعی، صاف کردن، مهندسی بافت، سامانه ره‌ایش دارو، پوشش‌های زخم بند و غیره جذاب می‌سازد. در هر کاربرد با انتخاب مناسب مواد و روش مورد استفاده، کنترل پارامترهای الکتروروسی و عملیات تکمیلی می‌توان شرایطی را فراهم کرد که نمونه‌های تولیدی، بهترین عملکرد را با توجه کاربرد مورد نیاز داشته باشد. الیاف سلولز از نانوالیاف بزرگ‌تر هستند و فضای خالی بیش‌تری بین الیاف سلولز وجود دارد که منجر به ورود آلودگی‌ها در عمق قطعه شده و مسیر عبور هوا را می‌بندد، بنابراین ظرفیت کاری صافی کاسته می‌شود. با اعمال نانوالیاف تولید شده بر روی سطح صافی‌های سلولزی، ذره‌ها و آلودگی‌های با اندازه کمتر از میکرومتر بر روی سطح صافی‌ها گیر افتاده و از ورود آنها به عمق قطعه جلوگیری می‌شود. غشاهای

نوری روند کار دنبال شد و پس از آن که شرایط در مسیر درستی قرار گرفت اندازه قطر نمونه های نهایی با دستگاه SEM خوانده شد.

روش و مرحله های بهینه سازی پارامترهای تأثیر گذار بر جذب

یون های مس

در این مطالعه، اثر پارامترهای گوناگون بر جداسازی مانند مقدار جاذب، pH، نوع و حجم محلول شوینده، غلظت نمک مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا با استفاده از نیترات مس، محلول ppm ۱۰۰۰ یون های مس تهیه و در ظرف پلی اتیلنی نگه داری شد. سپس برای هر بار مصرف با رقیق سازی مکرر، محلول های موردنظر در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شدند. برای بهینه سازی پارامترها از روش تک عاملی استفاده شد، یعنی در هر مجموعه از آزمایش ها، همه ی شرایط و پارامترها، به جز پارامتر در حال بررسی، ثابت و بدون تغییر به کار رفتند. روش کلی به این صورت است که ابتدا مقدار مشخصی از جاذب داخل میکروتیوب قرار گرفت. از طریق دستگاه استخراج فاز جامد، ابتدا ۲ mL اتانول و سپس ۲ mL آب از جاذب عبور داده شد. این عمل برای متراکم سازی فعالیت نانو الیاف انجام می شود تا استخراج سودمندی به دست آید. سپس مجموع حلال ها توسط پمپ از درون جاذب تخلیه شد. در ادامه به ترتیب محلول آنالیت با حجم و غلظت مشخص، ۱ mL آب و بعد، حجم معینی حلال شوینده از جاذب عبور داده شد. در خاتمه با استفاده از دستگاه جذب اتمی در طول موج ۳۲۴/۸ نانومتر میزان جذب محلول به دست آمده گرفته شد.

نتیجه ها و بحث

بررسی قطر نانو الیاف پلی استایرنی

الیاف الکتروریسی با تغییر پارامترهای محلول، دستگاهی و محیطی، با قطر و یکنواختی گوناگونی تولید خواهند شد. خلاصه ای از تأثیر این پارامترها بر الیاف تولید شده با الکتروریسی به شرح زیر است:

گرانروی (به عنوان پارامتر محلول) به وزن مولکولی و غلظت پلیمر وابسته است و با افزایش این دو عامل بیش تر می شود [۲۲-۲۰]. با افزایش ویسکوزیته قطر الیاف نیز افزایش می یابد. کشش سطحی باعث ایجاد دانه روی الیاف می شود. بنابراین برای تشکیل الیاف یکنواخت و بدون دانه باید کشش سطحی را کاهش داد [۲۴، ۲۳]. با افزایش رسانایی و ثابت دی الکتریک محلول، قطر الیاف تولید شده کاهش می یابد [۲۶، ۲۵]. ولتاژ

مدل EM 3200، همزن الکتریکی مدل HP-3000، سرنگ cc ۱۰ با سوزن های متفاوت، دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی (Shimdzu (AA-680, Japan) و دستگاه pH متر (model 827, Metrohm).

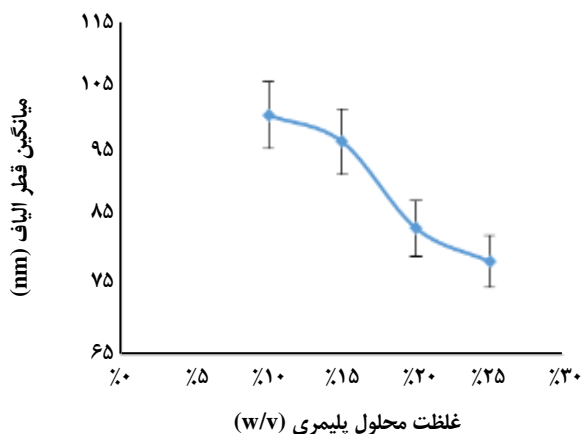
تهیه و اصلاح محلول پلیمری

مقدار مشخصی از پلی استایرن درون یک لوله آزمایش ریخته شده، آن قدر به آن محلول دی متیل فرم آمید و تترا هیدروفوران افزوده شد تا پلی استایرن را به خوبی در خود حل کرد و به شکل یک محلول گرانبه درآمد. محلول به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق نگه داری شد و سپس به منظور همگن شدن، در حمام فراصوت با دمای ۲۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفت.

در حال حاضر فناوری های موجود برای اصلاح و یا تغییر سطح پلیمر، شامل مخلوط کردن و ایجاد پیوند کوپلیمریزاسیون می باشد. ساده ترین و عمومی ترین روش (اختلاط فیزیکی) برای اصلاح نانوالیاف است که در مطالعه ی حاضر، از این روش استفاده شد. پس از تهیه محلول پلی استایرن، مقدار مشخصی از دی تیزون به محلول افزوده شد و برای این که واکنش بین پلیمر و اصلاح گر به خوبی انجام گیرد محلول داخل بشر کوچکی به مدت ۵ دقیقه در دمای اتاق روی استایرر قرار داده شد تا اختلاط کامل صورت گیرد و محلول همگنی به دست آید. آنگاه محلول در حمام اولتراسونیک با دمای ۲۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفت تا حباب های هوا از آن خارج شود. این محلول پلیمری اصلاح شده درون سرنگ های پلاستیکی ۵ mL که بر روی آن سوزن آنژیوکت تعبیه شده است تزریق شد و به دستگاه الکتروریسی انتقال داده شد.

بررسی و بهینه سازی پارامترهای تأثیر گذار بر الکتروریسی

در این مرحله پارامترهای تأثیر گذار بر تغییرهای ساختار و میانگین قطر الیاف از جمله غلظت محلول پلیمری، فاصله نازل تا صفحه جمع کننده، ولتاژ، شدت جریان تزریق، سرعت جمع کننده و میزان دی تیزون مصرفی در اصلاح جاذب، بررسی و بهینه شد. پس از انجام هر گونه تغییرات در شرایط دستگاه یا محلول های مورد استفاده، نیاز بوده که نتیجه این تغییرها در راستای کوچک شدن قطر نانو الیاف دیده شود، به همین دلیل، قاعدتاً باید پس از هر مرحله از آزمایش از دستگاه SEM استفاده شود. به دلیل نبود این دستگاه و صرف هزینه و وقت، در نتیجه نخست با میکروسکوپ



شکل ۱- بررسی تغییر میانگین قطر الیاف بر حسب تغییر غلظت محلول پلیمری با استفاده از میکروسکوپ نوری (ولتاژ ۱۰ kv، فاصله ۱۲ cm، سرعت جمع کننده: ۲۰۰ دور بر دقیقه و قطر سرنگ: ۱۳ mm).

بررسی قطر نانو الیاف پلی استایرنی اصلاح شده

در شکل ۵، با قرارگیری درصدهای گوناگون از دی تیزون در میان الیاف، تغییر در قطر الیاف بررسی شد. با بهینه کردن و انتخاب بهترین شرایط، نانو الیاف پلی استایرنی اصلاح شده با قطر میانگین ۱۲۶-۷۳ nm و بدون دانه‌های تسبیحی به دست آمد (شکل‌های ۶ و ۷).

اثر مقدار فاز جامد بر میزان جذب آنالیت

مقدار فاز جامد بر روی میزان جذب اثر زیادی دارد. برای این بررسی، محلول آنالیت از ستون حاوی مقدارهای گوناگون فاز جامد عبور داده شد. پس از شستشوی فاز جامد، مقدار یون‌ها در محلول به دست آمده مورد اندازه‌گیری قرار گرفت، که نتیجه‌های آن در شکل ۷ گزارش داده شده است. با توجه به نتیجه‌ها، با افزایش مقدار فاز جامد، میزان جذب افزایش یافته و بیشترین مقدار جذب با مقدار ۰/۰۰۶ گرم جاذب صورت گرفته است. افزایش مقدار جاذب موجب افزایش سطح تماس شده که این امر درصد جذب یون را افزایش داده است.

اثر pH بر میزان جذب آنالیت

برای بررسی اثر pH بر جذب آنالیت، محلول مناسب از یون‌های مس، در pHهای گوناگون تهیه شده و از جاذب عبور داده شد. پس از شستشوی فاز جامد، مقدار یون‌ها در محلول به دست آمده مورد اندازه‌گیری قرار گرفت، که نتیجه‌های آن در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌گونه که نتیجه‌های این جدول نشان می‌دهد

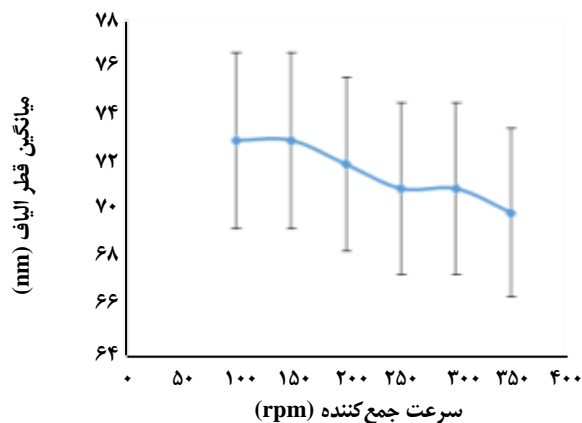
اعمال شده به دستگاه در یک مقدار بحرانی تنظیم می‌شود که در مقدارهای بیش‌تر و کم‌تر از آن قطر الیاف افزایش خواهد یافت [۲۷]. برای برقراری تعادل جرمی نرخ تغذیه باید با نرخ انتقال محلول از سوزن برابر باشد. در این شرایط با افزایش نرخ تغذیه، بارهای روی جت نیز افزایش می‌یابد. کاهش قطر روزنه تا یک مقدار معین می‌تواند قطر الیاف را کاهش دهد [۲۴، ۲۵]. فاصله کم بین جمع کننده و سوزن نیز منجر به ایجاد دانه روی الیاف می‌شود [۲۸، ۲۹].

در بررسی اثر غلظت محلول پلیمری، چهار محلول نخست دارای غلظت‌های گوناگونی از پلیمر پلی استایرن بود. ابتدا محلول پلیمری (w/v) ۱۰٪ آزمون شد که این محلول به دلیل داشتن گرانیروی پایین و تشکیل دانه در بین الیاف، از آزمون دوباره آن صرف نظر شد. سپس محلول پلیمری (w/v) ۱۵٪ آزمون شد. زمانی که نمونه اولیه زیر میکروسکوپ نوری قرار داده شد، مانند نمونه پیش در بین الیاف پلیمری گره خوردگی دیده شد. از محلول (w/v) ۲۰٪ نمونه گیری شد و نمونه‌های اولیه در زیر میکروسکوپ نوری قرار داده شدند. نانو فیبر تشکیل شده ویژگی‌هایی مانند یکنواختی، قطر کم و نبود بید را دارا بود، پس از آن، جاذب تهیه شد اما به دلیل گرانیروی پایین به جای تشکیل نانو الیاف، پودر پلیمری روی سطح جمع کننده قرار گرفت. بنابراین برای تشکیل جاذب مناسب نبود. محلول پلیمری (w/v) ۲۵٪ آزمون شد و نمونه اولیه جواب دلخواهی را در زیر میکروسکوپ نشان داد و با داشتن گرانیروی مناسب با این غلظت جاذبی مناسب با کمترین دانه‌های تسبیحی در سطح گسترده تولید شد (شکل ۱).

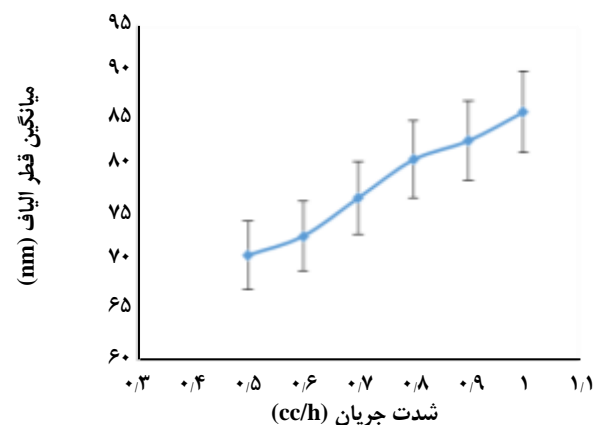
در ادامه، فاصله الکتروروسی و ولتاژ متغیر در نظر گرفته شد و همراه آن‌ها، تغییرهای ساختار و قطر الیاف بررسی شد. سپس به روش تک متغیره، به بررسی اثر تغییرهای شدت جریان تزریق و سرعت جمع کننده روی میانگین قطر الیاف پرداخته شد. نتیجه‌ها نشان داد که در بازه معین، با افزایش ولتاژ، فاصله الکتروروسی زیاد و شدت جریان تزریق پایین، نانو الیافی دارای ساختار زنجیری منظم و قطر کم‌تر به دست آمد (جدول ۱ و شکل ۲). سرعت جمع کننده در گستره‌ای که مورد بررسی قرار گرفته، تغییرهای مشهودی را در قطر نانو الیاف ایجاد نکرده است (شکل ۳). با بهینه‌سازی پارامترهای تأثیرگذار، الیافی با قطر نانو به دست آمد که در بهترین شرایط، الیاف پلی استایرنی دارای کمترین تعداد دانه‌های تسبیحی و قطر میانگین برابر با ۱۰۲-۷۰ nm بودند (شکل ۴).

جدول ۱- پارامترهای تکنولوژیکی در طول فرایند الکتروریسی.

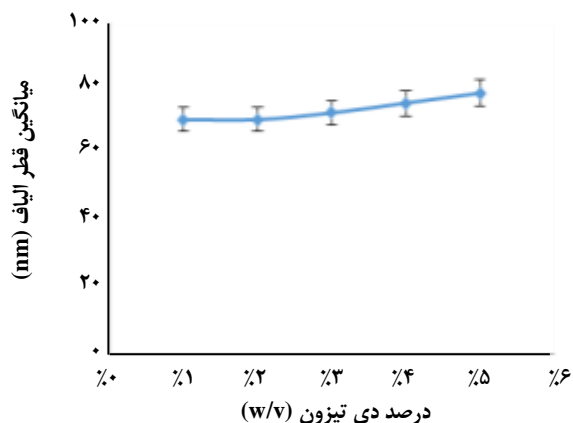
فاصله (cm)	ولتاژ (kv)	میانگین قطر الیاف (nm) اندازه گیری شده با میکروسکوپ نوری
۱۶	۱۳	۸۸
	۱۴	۸۵
	۱۵	۸۵
۱۷	۱۳	۸۵
	۱۴	۸۵
	۱۵	۸۳
۱۸	۱۳	۸۲
	۱۴	۸۲
	۱۵	۸۱
	۱۶	۷۸
۱۹	۱۳	۷۸
	۱۴	۷۵
	۱۵	۷۵
	۱۶	۷۲
۲۰	۱۳	۷۵
	۱۴	۷۱
	۱۵	۷۱
	۱۶	۶۸



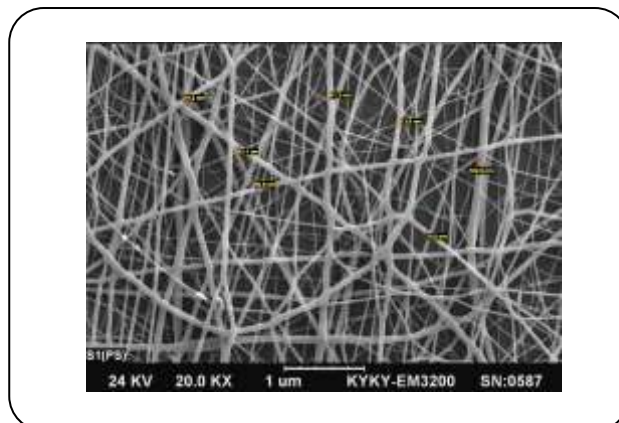
شکل ۳- بررسی تغییر میانگین قطر الیاف بر حسب تغییر سرعت جمع کننده با استفاده از میکروسکوپ نوری (غلظت ۲۵٪ وزنی، ولتاژ ۱۶ kv، فاصله ۲۰ cm، شدت جریان تزریق ۱ cc/h، قطر سرنگ: ۱۳ mm).



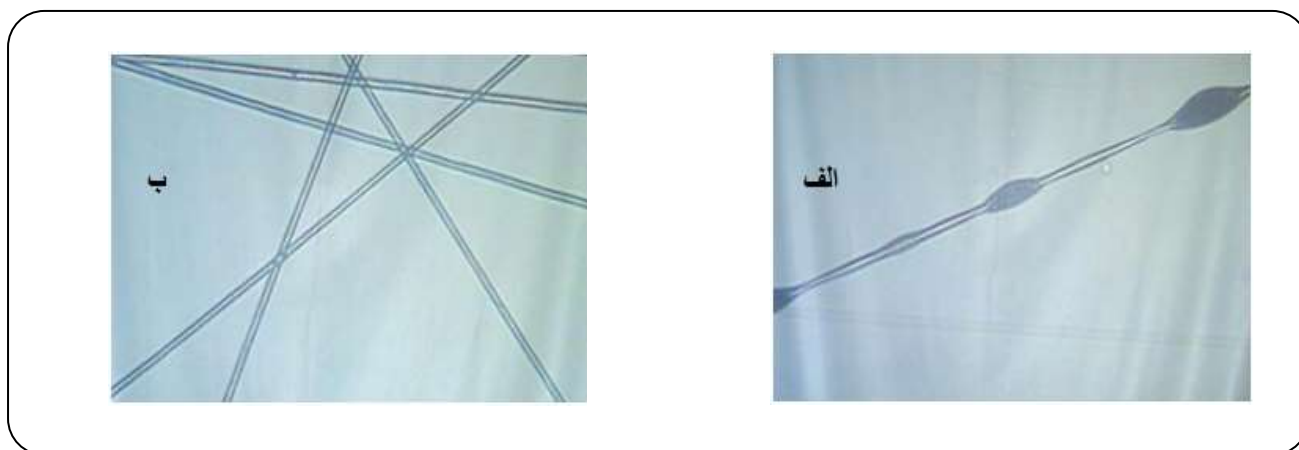
شکل ۲- بررسی تغییر میانگین قطر الیاف بر حسب تغییر شدت جریان تزریق با استفاده از میکروسکوپ نوری (غلظت ۲۵٪ وزنی، ولتاژ ۱۶ kv، فاصله ۲۰ cm، سرعت جمع کننده: ۲۰۰ دور بر دقیقه و قطر سرنگ: ۱۳ mm).



شکل ۵ - تغییرهای میانگین قطر الیاف بر حسب تغییر درصد دی تیزون (غلظت ۲۵٪ درصد وزنی، ولتاژ ۱۶ kv، فاصله ۲۰ cm و قطر سرنگ: ۱۳ mm).



شکل ۴ - تصویر SEM توسط میکروسکوپ الکترونی از الیاف الکترورسی شده ی پلی استایرن (غلظت ۲۵٪ درصد وزنی محلول پلیمری، ولتاژ ۱۶ kv و فاصله ۲۰ cm، سرعت جمع کننده ۳۵۰ دور بر دقیقه و قطر سرنگ: ۱۳ mm).



شکل ۶ - تصویرهای به دست آمده به وسیله ی میکروسکوپ نوری از الیاف الکترورسی شده پیش و پس از اصلاح با دی تیزون. در تصویر (الف) که نمایی از نانو الیاف پیش از اصلاح است هنوز تعدادی دانه تسبیحی در الیاف دیده می شود اما در تصویر (ب) که پس از اصلاح است نانو الیاف بدون هرگونه دانه تسبیحی می باشند.

دنبال شد. با توجه به نتیجه های به دست آمده، محلول استونیتریل دارای بیشترین میزان جذب یون مس بوده و در نتیجه دارای قدرت شویندگی بالاتری است (شکل ۹). در استخراج فاز جامد، نمونه مورد نظر باید به وسیله کمترین حجم حلال شسته شود تا فاکتور تغلیظ بالاتری به دست آید. برای به دست آوردن کمترین حجم استونیتریل لازم، کلیه مرحله های همانند پیش انجام گرفت و فاز ساکن با حجم های گوناگون از استونیتریل شسته شد و مقدار یون های مس در محلول شستشو تعیین مقدار شد. نتیجه ها در شکل ۱۰ نشان می دهد که کمترین حجم مصرفی استونیتریل که بیشترین بازیافت را دارا می باشد حجم ۰٫۷ mL است.

در pH= ۷ درصد جذب و بازیابی یون های مس، به بیشترین رسیده و در pH خارج از این بازه، میزان جذب کاهش می یابد. در pH های کمتر از ۷ به دلیل پروتونه شدن لیگاند و کاهش تمایل کمپلکس شدن با یون ها، جذب یون ها و میزان بازیابی آن کاهش می یابد.

اثر نوع شوینده و حجم آن بر میزان جذب آنالیت

بررسی اثر نوع شوینده در شرایطی همانند آزمایش پیش صورت گرفت. عمل شویش با ۰٫۵ mL محلول های اتانول، متانول و استونیتریل صورت گرفت و بقیه مرحله ها همانند پیش

تأثیر غلظت نمک

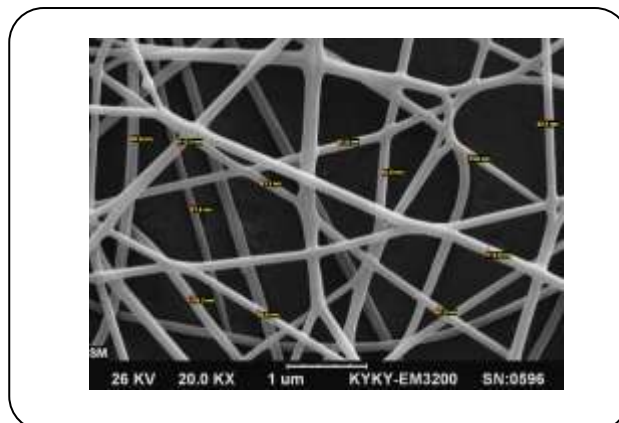
حلالیت اجسام آلی در آب به طور مؤثری توسط حضور نمک‌های معدنی حل شده تحت تأثیر قرار می‌گیرند. برای نمونه اتانول که به طور کامل با آب خالص قابل امتزاج است تنها به طور جزئی در محلول‌های قوی از سدیم کلرید، پتاسیم کربنات و برخی دیگر از نمک‌های معدنی معین حل می‌شوند. این پدیده که از اثر نمک در خارج‌سازی جسم به وجود می‌آید به طور متداول با نمک‌های دارای یون‌های با شعاع کوچک و بار متمرکز اتفاق می‌افتد. افزایش نمک دو اثر دارد: ۱- حلالیت حلال در آب کم می‌شود. ۲- حلالیت ماده جامد آلی در آب کم می‌شود. در این مطالعه، از نمک پتاسیم نیترات، در مقادیرهای گوناگون استفاده و میزان اثر آن در جذب آنالیت بررسی شد. با توجه به شکل ۱۱ مقدار ۱/۳ گرم به عنوان مقدار بهینه نمک انتخاب شد.

منحنی واسنجی

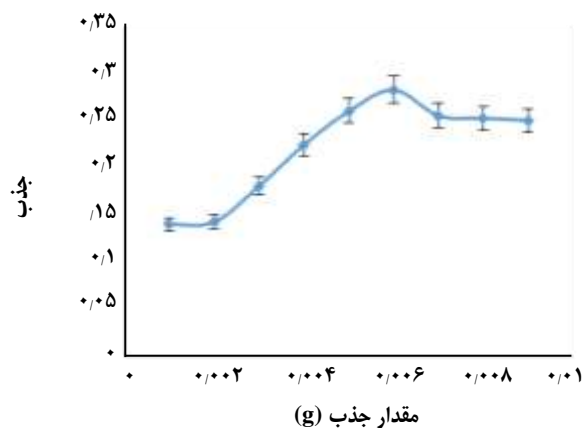
منحنی واسنجی برای داده‌های دو بعدی، بر اساس رسم یک کمیت اندازه‌گیری شده به صورت تابعی از غلظت گونه به دست می‌آید. یک نمودار واسنجی خطی نشان دهنده کم‌ترین خطا در اندازه‌گیری‌ها می‌باشد. هر چند به علت وجود خطاهای نامعین، تمام داده‌ها به طور دقیق بر روی یک خط قرار نمی‌گیرد (باقیمانده). هنگام استفاده از روش کوچک‌ترین مربعات، دو فرض مورد نیاز است: اول این که یک رابطه خطی بین جواب اندازه‌گیری شده y و غلظت آنالیت x وجود دارد. رابطه ریاضی که این فرض را توصیف می‌کند، الگوی برازش نامیده می‌شود $y=mx+b$ که در آن b عرض از مبدا و m شیب خط است، دوم این که فرض شود خطایی در مقادیرهای x نقاط وجود ندارد. در ادامه بررسی‌ها، نمودار واسنجی برای غلظت‌های متفاوت از آنالیت در شرایط بهینه رسم شد (شکل ۱۲).

تعیین حد تشخیص روش

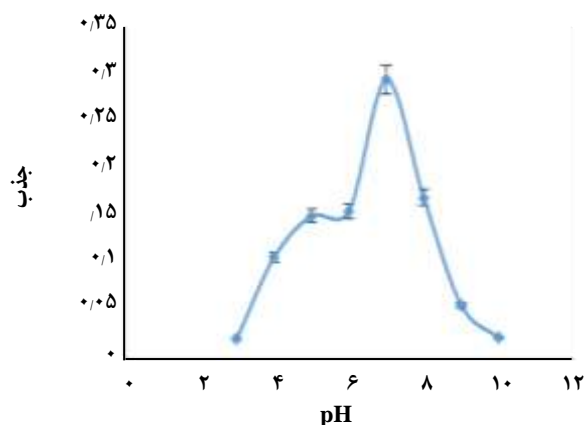
برای تعیین حد آشکارسازی (DL) محلول شاهد پنج مرتبه از ستون دارای جاذب در شرایط بهینه عبور داده شد و پس از بازیابی، جذب آن با دستگاه جذب اتمی خوانده شد. حد تشخیص نتیجه‌های به دست آمده از این آزمایش تعیین شد. حد تشخیص برای یون‌های مس، با توجه به رابطه $D.L=3SDB/m$ ، به دست آمده است که SDb انحراف استاندارد محلول شاهد و m شیب منحنی واسنجی برای هر یون است (جدول ۲).



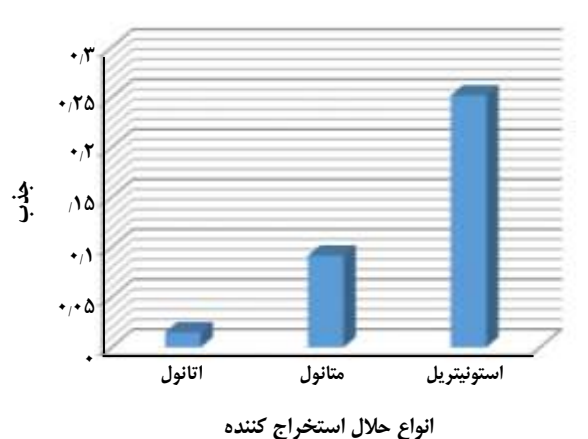
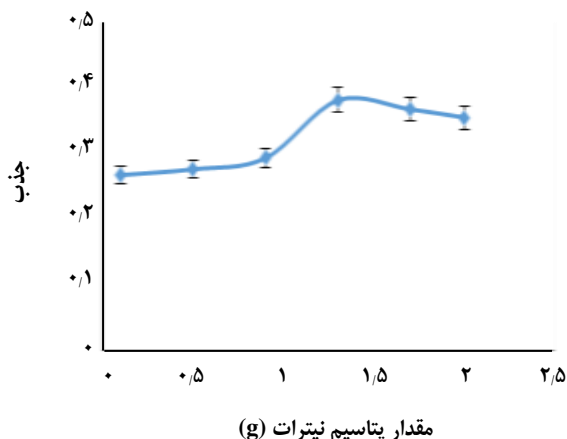
شکل ۷- تصویر SEM توسط میکروسکوپ الکترونی از الیاف الکتروریسی شده پلی استایرن اصلاح شده (غلظت ۲۵٪ درصد وزنی محلول پلیمری، ولتاژ ۱۶ kv و فاصله ۲۰ cm، سرعت جمع کننده ۳۵۰ دور بر دقیقه و قطر سرنگ: ۱۳ mm).



شکل ۸- تغییرهای جذب یون‌های مس بر حسب تغییرهای مقدار جاذب.

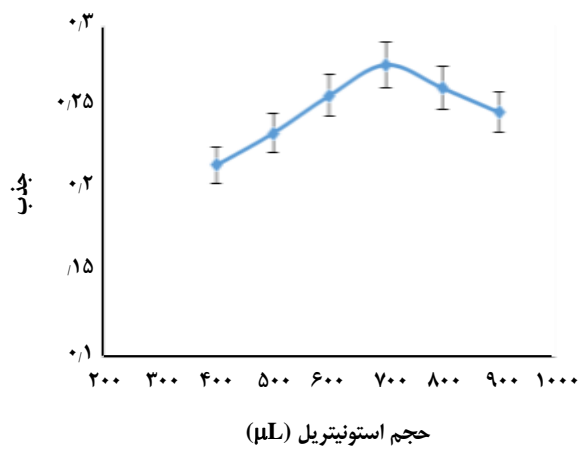
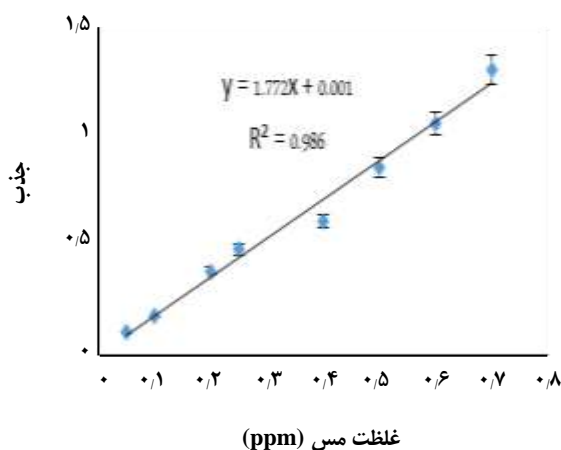


شکل ۹- تغییرهای جذب یون‌های مس بر حسب تغییرهای pH.



شکل ۱۲- تغییرهای جذب یون‌های مس بر حسب تغییرهای مقدار نمک.

شکل ۱۰- تغییرهای جذب یون‌های مس بر حسب تغییر نوع حلال.



شکل ۱۳- منحنی کالیبراسیون یون‌های مس تغلیظ شده.

شکل ۱۱- تغییرهای جذب یون‌های مس بر حسب تغییرهای حجم حلال.

پارامترهای تاثیرگذار بر الکتروریسی، دریافتیم چنانچه غلظت محلول پلیمری بسیار پایین باشد به جای تشکیل الیاف، قطره شکل می‌گیرد و با افزایش غلظت قطر الیاف هم افزایش می‌یابد. در بازه معین، با افزایش ولتاژ، فاصله الکتروریسی زیاد، شدت جریان تزریق پایین و سرعت بالای جمع کننده، نانو الیافی دارای ساختار زنجیری منظم با قطر کمتر و کم‌ترین دانه‌های تسبیحی به دست می‌آید. با بهینه سازی پارامترهای تاثیرگذار، به الیافی با قطر نانو رسیدیم که در بهترین شرایط، الیاف پلی استایرنی دارای قطر میانگین ۱۰۲-۷۰ nm بودند. با توجه به طبیعت آب‌پوشی کاتیون‌های فلزی، در استخراج آن‌ها به داخل فاز استخراج کننده، استفاده از یک لیگاند به منظور افزایش تمایل آن‌ها به فاز استخراج کننده نیاز است. به این منظور در ادامه،

آنالیز نمونه‌های حقیقی و بررسی تکرارپذیری روش

تکرار پذیری یا دقت هر روش، یک عامل مهم در تعیین اعتبار و اطمینان آن می‌باشد. برای بررسی تکرار پذیری روش، چند آزمایش همانند در شرایط بهینه، همانند آزمایش‌های پیشین روی نمونه‌های آب شهر انجام شد. پس از شویش، مقدار یون‌های مس موجود در محلول شستشو اندازه‌گیری شد و نتیجه‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است. نتیجه‌های این جدول بیانگر تکرار پذیری و دقت بالای روش با انحراف استاندارد نسبی (RSD) می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، نانوالیاف با استفاده از الکتروریسی محلول پلی استایرن در حلال THF / DMF تولید شدند. با بررسی

جدول ۲- بررسی ارقام شایستگی.

دامنه خطی ($\mu\text{g/L}$)	R2	حد آشکارسازی ($\mu\text{g/L}$)	فاکتور تغلیظ
۵۰ - ۷۰۰	۰٫۹۸۶	۲٫۷۰	۲۲

جدول ۳- آنالیز نمونه حقیقی.

انحراف استاندارد نسبی (%)	بازیافت (%)	مقدار Cu^{2+} یافت شده ($\mu\text{g/L}$)	مقدار Cu^{2+} افزوده شده ($\mu\text{g/L}$)	نمونه
---	---	دیده نشد	۰	آب لوله کشی شهری شهرستان اراک
۰٫۶۰	۹۷٫۱۴	$۹۷٫۱۴ \pm ۰٫۰۱$	۱۰۰	
۰٫۸۰	۹۹٫۱۵	$۱۹۸٫۳۰ \pm ۰٫۰۱$	۲۰۰	
---	---	دیده نشد	۰	آب لوله کشی شهری شهرستان آشتیان
۱٫۷۰	۹۵٫۱۶	$۹۵٫۱۶ \pm ۰٫۰۳$	۱۰۰	
۲٫۲۰	۹۷٫۱۳	$۱۹۴٫۲۷ \pm ۰٫۰۴$	۲۰۰	
---	---	دیده نشد	۰	آب لوله کشی شهری شهرستان فرمهین
۰٫۹۹	۹۶٫۸۰	$۹۶٫۸۰ \pm ۰٫۰۲$	۱۰۰	
۰٫۳۹	۹۶٫۴۰	$۹۵٫۱۶ \pm ۰٫۰۳$	۲۰۰	

مقدار نمک، به روش تک متغیره بررسی و بهینه شد. با توجه به نتیجه‌ها، شرایط بهینه عبارتند از: مقدار فاز جامد: $۰٫۰۰۶ \text{ g}$ ، $\text{pH}=۷$ ، حلال شوینده: محلول استونیتریل با حجم $۰٫۷ \text{ mL}$ ، مقدار $۱/۳ \text{ g}$ نمک نیترات پتاسیم.

جاذب پلی استایرن با دی تیزون اصلاح شد که با بهینه کردن و انتخاب بهترین شرایط، این اصلاح موجب شد نانو الیاف پلی استایرنی با قطر میانگین $۱۲۶-۷۳ \text{ nm}$ عاری از دانه‌های تسبیحی به دست آمد.

نانوالیاف پلی استایرنی اصلاح شده، برای پیش تغلیظ مس در نمونه های آبی مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای اثرگذار در استخراج همانند مقدار جاذب، pH ، نوع و حجم حلال شوینده و

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۱۱

مراجع

- [1] Ulrich A.M., Dahoun B., G'Sell A., Spherulitic Morphology of Isotactic Polypropylene Investigated by Scanning Electron Microscopy, *Polymer.(P)*, **34**(23):4817-4825 (1993).
- [2] Baumgarten P.K., Electrostatic Spinning of Acrylic Microfibers, *J. Colloid. Interf. Sci. (JCIS)*, **36**:75-79 (1971).
- [3] Benicewicz B.C., Hopper P.K., Polymers for Absorbable Surgical Sutures, *J. Bioact. Compat. Polym.(JBCP)*, **6**:64-94 (1991).
- [4] Nasouri K., Bahrambeygi H., Rabbi A., Shoushtari A.M., Kafrou A., Modeling and Optimization of Electrospun PAN Nanofiber Diameter Using Response Surface Methodology and Artificial Neural Networks, *Applied Polymer Science.(APS)*, **126**:127-135 (2012).

- [5] Sabetzadeh N., Bahrambeygi H., Rabbi A., Nasouri K., [Thermal Conductivity of Polyacrylonitrile Nanofibers Web in Various Nanofibers Diameter and Surface Densities](#), *Micro & Nano Letter.(MNL)*, **7**:662-666 (2012).
- [6] Bahrambeygi H., Sabetzadeh N., Rabbi A., Nasouri K., Shoushtari A.M., Babaei M.R., [Nanofibers \(PU and PAN\) and Nanoparticles \(Nanoclay and MWNTs\) Simultaneous Effects on Polyurethane Foam Sound Absorption](#), *Journal of Polymer Research.(JPR)*, **20**:74-84 (2013).
- [7] Nasouri K., Shoushtari A.M., Kafrou A., Bahrambeygi H., Rabbi A., [Single-Wall Carbon Nanotubes Dispersion Behavior and Its Effects on the Morphological and Mechanical Properties of the Electrospun Nanofibers](#), *Polymer Composites.(PC)*, **33**:1951-1959 (2012).
- [8] Saeed S.M., Zandi M., Mirzadeh H., [Effect of Soloution Surface Tension on Morphology of PLGA and Gelatin Electrospun Fibers](#), *Iranian Journal of Polymer Science and Technology.(IJPST)*, **25**:3-10 (2012).
- [9] Yao C., Li X., Song, T., [Fabrication of Zein/Hyaluronic Acid Fibrous Membranes by Electrospinning](#), *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.(JBSPE)*, **18**(6):731-742 (2007).
- [10] Chen Z., Mo X., Qing F., [Electrospinning of Collagen–Chitosan Complex](#), *Mater. Lett.(ML)*, **61**(16):3490–3494 (2007).
- [11] Um I.C., Fang D., Hsiao B.S., Okamoto A., Chu B., [Electro-Spinning and Electro-Blowing of Hyaluronic Acid](#), *Biomacromolecules.(B)*, **5**(4):1428-36 (2004).
- [12] Casper C.L., Yamaguchi N., Klick K.L., Rabolt J.F., [Functionalizing Electrospun Fibers with Biologically Relevant Macromolecules](#), *Biomacromolecules.(B)*, **6**(4):1998-2007 (2005).
- [13] Ding B., Yu J., "Electrospun Nanofibers for Energy and Environmental Applications", Springer-verlag, Berlin (2014).
- [14] Abdouss M., Musavi A., [Fabrication of Chelating Diethylenetriamine Pan Micro and Nano Firbers for Heavy Metal removal](#), *Chemical Industry and Chemical Engineering Quartetly*, **18**(1): 27-34 (2012).

[۱۸] مختاری شوریجه، زهرا؛ رفیع زاده، مهدی؛ محمدی، مهرنوش؛ تهیه نانوالیاف پلی اکریلونیتریل و اصلاح شده سطحی با دی اتیلن تری آمین برای جذب کادمیم، *نشریه آب و فاضلاب*، **۳**: ۱۲ تا ۱۹ (۱۳۹۵).

- [16] Huang, F., Xu, Y., Liao, Sh., Yang, D., Hsieh, Y., [Preparation of Amidoxime Polyacrylonitrile Chelating Nanofibers and Their Application for Adsorption of Metal Ions](#), *Materials*, **6**: 969-980 (2013)
- [17] Thurman E.M., "Solid Phase Extraction: Principles and Practice", John Wiley, New York (1998).

[۱۸] موسوی راد، سید مرتضی؛ تأثیر روش های تبادل یونی و استخراج با حلال آلی بر حذف فلزهای بالقوه سمی از فاز آبی پساب کارخانه های صنعتی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **(۴) ۳۳**: ۴۳ تا ۵۲ (۱۳۹۳).

- [۱۹] طلعت مهرباد، ژیلا؛ شیخلوئی، حسین؛ ارجمندی راد، فرزاد؛ اندازه گیری مقدار جزیی سرب در نمونه‌های زیست محیطی و زیستی به روش میکرواستخراج با یک قطره مایع یونی و اسپکتروسکوپی جذب اتمی الکتروترمال، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۳: ۶۱ تا ۶۸ (۱۳۹۳).
- [20] Neo Y.P., Ray S., Eastal A. J., Nikolaidis M. G., Quek S. Y., Influence of Solution and Processing Parameters Towards the Fabrication of Electrospun Zein Fbers with Sub-Micron Diameter, *Journal of Food Engineering.(JFE)*, **109**: 645–651 (2012).
- [21] Tana S-H., Inai R., Kotaki M., Ramakrishna S., Systematic Parameter Study for Ultra-Fine Fiber Fabrication Via Electrospinning Process, *Polymer.(P)*, **46**:6128–6134 (2005).
- [22] Shenoya S.L., Bates W.D., Frisch H.L., Wnek G.E., Role of Chain Entanglements on Fber Formation During Electrospinning of Polymer Solutions: Good Solvent, Non-Specific Polymer–Polymer Interaction Limit, *Polymer.(P)*, **46**: 3372–3384, (2005).
- [23] Fong H., Chun I., Reneker D.H., Beaded Nanofibers Formed During Electrospinning, *Polymer.(P)*, **40**: 4585–4592 (1999).
- [24] Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W., Lim T., Ma Z., "An Introduction to Electrospinning and Nanofibers", World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd (2005).
- [25] Andraday A.L., " Science and Technology of Polymer Nanofibers", John Wiley & Sons Inc. (2008).
- [26] Son W.K., Youk J.H., Lee T.S., Park W.H., The Effects of Solution Properties and Polyelectrolyte on Electrospinning of Ultrafine Poly(Ethylene Oxide) Fbers, *Polymer.(P)*, **45**:2959–2966 (2004).
- [27] Deitzel J.M., Kleinmeyer J., Harris D., Tan N.C.B., The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles, *Polymer.(P)*, **42**: 261–272 (2001).
- [28] Megelski S., Stephens J.S., Chase, D.B., Rabolt J.F., Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers, *Macromolecules.(M)*, **35**: 8456 -8466 (2002).
- [29] Yuan X., Zhang Y., Dong C., Sheng J., Morphology of Ultrafine Polysulfone Fibers Prepared by Electrospinning, *Polymer International .(PI)*, **53**: 1704–1710 (2004).