

مقایسه رفتار جذبی دو رزین کی‌لیت‌ساز شامل عوامل گروهی آمینه و آلیزارین با یون رودیوم (III) در نمونه‌های محیط‌زیست

حسین سیدکلل*^۱، علیرضا خانچی^۲، حسن هویدی^۳، محمد تقی‌اف^۴، مریم نوروزی^۵

۱. استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای
۲. دانشیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای
akhanchi@aeoi.org.ir
۳. استادیار برنامه‌ریزی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران
hoveidi@ut.ac.ir
۴. کارشناس ارشد مهندسی شیمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای
m.taghiof@gmail.com
۵. کارشناس ارشد شیمی تجزیه، دانشگاه پیام نور، اردکان
maryamnorozi@yahoo.com

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۲/۰۸/۰۶

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۲/۲/۲۵

چکیده

در این تحقیق دو رزین جدید XAD-2-ALZR و XAD-2-DETA طی مراحل جداگانه‌ای سنتز شدند. برای این کار ابتدا روی آمبرلیت XAD-2 مراحل آماده‌سازی انجام گرفت، سپس در مراحل جداگانه عوامل کی‌لیت‌ساز دی اتیلن تری آمین و آلیزارین با پیوندی به ساختار آزو (N=N) روی آن نشانده شدند. هر دو رزین دارای عوامل کی‌لیتی به وسیله طیف‌سنجی مادون قرمز شناسایی شدند. از این دو رزین برای پیش‌تغلیظ یون فلزی رودیوم (III) استفاده و برای اندازه‌گیری از طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای کمک گرفته شد. رفتار جذب رودیوم با چهار مدل هم‌دما مانند لانگمویر، فروندلیش، تمکین و ردیدلیش-پترسون تجزیه و تحلیل شد. برای رزین XAD-2-DETA مقدار بهینه pH و ظرفیت جذب به ترتیب ۷ و ۱۳/۴ میلی‌گرم بر گرم بود. در معادلات خطی نتایج لانگمویر ۲ هم‌دما با داده‌های: $R^2=0/9995$ ، $R_L=0/7720$ ، $q_m=22/8908 \text{ mg g}^{-1}$ و $K_a=0/0591 \text{ L mg}^{-1}$ بهترین نوع از چهار نوع لانگمویر است و برای رزین XAD-2-ALZR مقدار بهینه pH و ظرفیت جذب به ترتیب ۸/۴ و ۱۲/۱ میلی‌گرم بر گرم بود. در معادلات خطی نتایج لانگمویر ۲ هم‌دما با داده‌های $K_a=0/079 \text{ L mg}^{-1}$ ، $q_m=19/04 \text{ mg g}^{-1}$ ، $R^2=0/9983$ ، $R_L=0/717$ بهترین نوع از چهار نوع لانگمویر است. همچنین، روش مذکور برای تعیین یون‌های رودیوم در نمونه‌های زیست‌محیطی با نتایج رضایت‌بخش استفاده شد.

کلیدواژه

آمبرلیت XAD-2، آلیزارین، ایزوترم جذب، دی اتیلن تری آمین، فلز رودیوم (III).

۱. سرآغاز

پلاتین در ترموکوپل، ظروف با تحمل حرارتی بالا، همچنین به علت سختی و درخشش سطح آن به منزله مواد پوششی استفاده می‌شود. رودیوم در حدود $0/001 \text{ mg/L}$ در پوسته زمین وجود دارد. با توجه به آثار زیست‌محیطی Rh

فلز رودیوم به علت پایداری در محیط‌های خورنده و خواص منحصر به فرد فیزیکی سال‌هاست که مورد توجه بوده است. رودیوم اکنون به طور گسترده‌ای برای آلیاژساز

سدیم استات و برای محلول‌های بافر با $\text{pH}=9-6/5$ از بافر فسفات استفاده شد.

۱.۲. سنتز رزین آمبرلیت XAD-2 عامل دار شامل ترکیب‌های دی اتیلن تری آمین و آلزارین

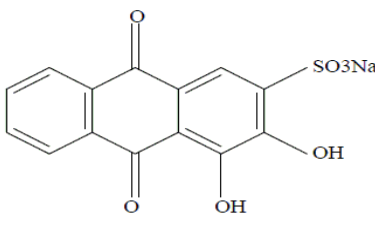
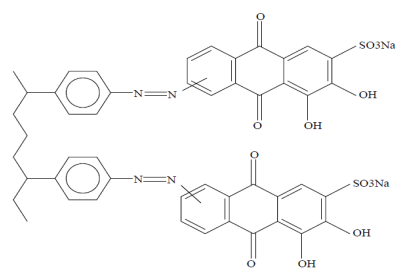
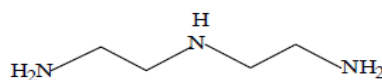
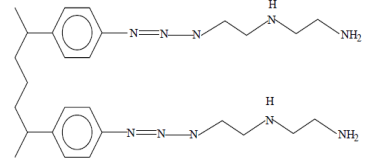
۵ گرم از آمبرلیت XAD-2 که مساحت سطح ۳۰۰ متر مربع بر گرم و اندازه ذرات با مش ۲۰ تا ۶۰ را دارد، با ۱۰ میلی لیتر اسید نیتریک و ۲۵ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ مخلوط می‌کنیم و در همزن به مدت یک ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌دهیم، سپس مخلوط را در ظرف آب و یخ می‌گذاریم و آمبرلیت نیترو شده را صاف می‌کنیم و روی آن را چند بار با آب مقطر می‌شویم تا عاری از اسید شود. سپس، ماده به دست آمده را با ۴۰ گرم کلرید قلع (II)، ۴۵ میلی لیتر اسید کلریدریک و ۵۰ میلی لیتر اتانول به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد رفلکس می‌کنیم. رسوب به دست آمده را صاف می‌کنیم و با هیدروکسید سدیم ۲ مولار می‌شویم سپس، با آب شست‌وشو می‌دهیم تا هیدروکسید سدیم اضافی خارج شود. پس از آن، با اسید کلریدریک ۲ مولار و آب شست‌وشو و رسوب را در ظرفی در مخلوط آب و یخ قرار می‌دهیم. از اسید کلریدریک ۱ مولار و سدیم نیتريت ۱ مولار نسبت‌های مساوی تهیه و به تدریج به مواد درون ظرف اضافه می‌کنیم تا رنگ کاغذ ید نشاسته سرمه‌ای شود. سپس، مواد افزوده شده را با آب مقطر صفر درجه سانتی‌گراد شست‌وشو می‌دهیم.

در ادامه برای تهیه رزین با عامل گروهی اتیلن تری آمین، محلول ۰/۰۳ مولار اتیلن تری آمین در اسید کلریدریک ۱ مولار و برای تهیه رزین با عامل گروهی آلزارین محلول ۰/۰۳ مولار آلزارین را با همان مشخصات اسید مذکور می‌افزاییم. سپس، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵- درجه سانتی‌گراد با دستگاه دارای حمام با آب در گردش (سیرکولاتور) هم می‌زنیم، سپس مواد را فیلتر می‌کنیم و با آب مقطر شست‌وشو می‌دهیم و در دمای محیط خشک می‌کنیم. بدین ترتیب سنتز رزین‌های آمبرلیت XAD-ALZR و XAD-2-DETA کامل می‌شود (شکل ۱).

تاکنون مواد مختلفی برای حذف و جداسازی آن از این نمونه‌های محیطی پیشنهاد شده است. برای نمونه برای جداسازی این فلز با فاز جامد از لیگاندهایی مانند ژل سیلیکا (Marshall and Mottola, 1983; Roldan, et al., 2003)، پلیمر آلیاکوپلیمرها، سلولز (Gurnani, et al., 2003) و فوم پلیورتان (Dmitrienko, et al., 2002) استفاده شده است. علاوه بر این، کارهای تحقیقاتی متنوعی نیز روی آمبرلیت‌های مجموعه XAD با اصلاح ساختار سطحی شان که شامل نشانند ترکیبات دارای عوامل کی‌لیت بوده، انجام شده است (Ahalya, et al., 2005; Kagaya, et al., 2006; Longhinotti, et al., 1998; Kinniburgh, 1986; Tewari and Singh, 1999). علت این توجه را باید در ساختار شیمی - فیزیکی این ترکیبات جست‌وجو کرد که درجه تخلخل و پایداری شیمیایی بالایی دارند. در این کار تحقیقاتی برای جداسازی، استفاده از دو ترکیب دی اتیلن تری آمین و آلزارین برای اتصال شیمیایی آن‌ها به رزین XAD-2 مورد توجه بود و رفتار جذب رودیوم (III) این دو رزین با هم مورد مطالعه قرار گرفت.

۲. مواد و روش‌ها و تجهیزات

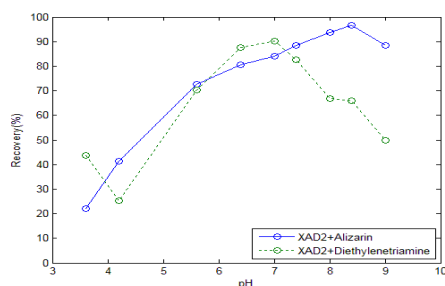
در این تحقیق از دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله‌ای شرکت واریان استرالیا، از دستگاه pH متر شرکت Metrohm سوئیس و از دستگاه طیف‌سنج FT-IR شرکت Bruker آلمان استفاده شد. همه محلول‌ها در آب دی‌یونیزه تهیه شدند. مواد شیمیایی استفاده شده استیک اسید، سدیم استات، سدیم هیدروژن فسفات، سدیم دی هیدروژن فسفات، سدیم هیدروکسید، دی اتیلن تری آمین، کلرید رودیوم، قلع (II) کلرید، اسید هیدروکلریک، سولفوریک اسید، نیتریک اسید و سدیم نیتريت از شرکت مرک آلمان با خلوص (p.a) بود و آمبرلیت XAD-2 با مساحت سطح ۳۰۰ متر مربع بر گرم و اندازه ذرات با مش ۲۰ تا ۶۰ از شرکت فولوکا (Fluka) آلمان تهیه شده است. برای تهیه محلول‌های بافر با $\text{pH}=9-6/5$ از محلول استیک اسید-

ترکیب‌های شیمیایی استفاده شده	گروه‌های عاملی تشکیل شده در سطح رزین
 <p>آلیزارین - Red S</p>	
 <p>دی اتیلن تری آمین</p>	

شکل ۱. ساختار دو ترکیب شیمیایی دی اتیلن تری آمین و آلیزارین و شیوه اتصال آن‌ها به ماتریس XAD-2

می‌ریزیم که به هر کدام ۰/۱ گرم از رزین‌های سنتز شده XAD-2-DETA و XAD-2-ALZR اضافه شده است. این مرحله شامل جذب یون رودیوم با رزین است. سپس، هر کدام از ظرف‌های محتوی را در همزن قرار می‌دهیم و ۷ ساعت هم می‌زنیم.

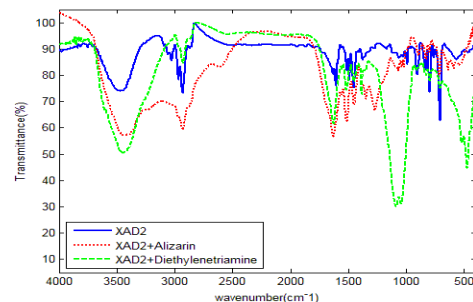
سپس، این محلول‌ها را صاف می‌کنیم و رزین صاف شده روی کاغذ صافی برای مرحله بعد که مرحله واجذبی یون Rh(III) از رزین است، استفاده می‌شود. برای این کار رزین را با ۱۰ میلی‌لیتر از اسید کلریدریک ۱/۵ مولار در ظرف پلاستیکی می‌ریزیم و ۶ ساعت در همزن قرار می‌دهیم و محلول مورد نظر را صاف می‌کنیم و برای تجزیه و تحلیل در مرحله بعد به ظرفی تمیز انتقال می‌دهیم. با توجه به نتایج بررسی pH بر جذب یون رودیوم با دو رزین pH بهینه برای رزین XAD-2-DETA برابر با pH=۷ و XAD-2-ALZR برابر با pH=۷/۴ است (شکل ۳).



شکل ۳. تغییرات درصد جذب یون رودیوم (III) بر حسب pH

۲.۲. شناسایی رزین‌های دارای عوامل کیلیت

طیف IR دو رزین AD-2-ALZR و XAD-2-DETA در شکل ۲ نشان داده شده است. باند اضافی در هر دو رزین ۱۶۲۹ در رزین XAD-2-DETA و XAD-2-ALZR به علت تشکیل دی آزو N=N است.



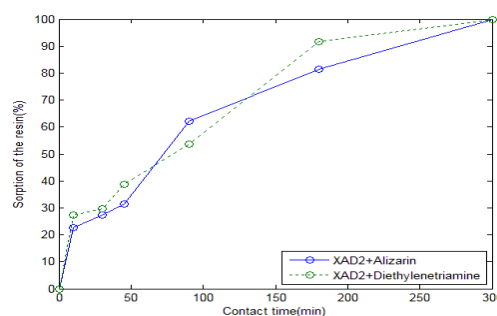
شکل ۲. طیف‌های دو رزین XAD-2-DETA و XAD-2-ALZR همراه آمبرلیت خالص XAD-2

۳.۲. بررسی اثر pH در جذب یون رودیوم با دو رزین XAD-2-DETA و XAD-2-ALZR

ابتدا ۳ میلی‌لیتر از محلول مادر ثانویه (۱۰ ppm) یون رودیوم را برمی‌داریم و ۱۰ میلی‌لیتر از بافرهای تهیه شده در محدوده pH (۳/۶، ۴/۲، ۵/۶، ۶/۴، ۷، ۷/۴، ۸، ۸/۴، ۹) را به آن می‌افزاییم و با آب مقطر دی یونیزه به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر می‌رسانیم تا غلظت یون Rh(III) به ۰/۳ ppm برسد. سپس، محلول‌های ساخته شده را درون ظروفی

۴.۲. بررسی سینتیک جذب

برای بررسی سینتیک جذب یون رودیوم با رزین XAD-2-DETA، ابتدا ۵ میلی‌لیتر از محلول بافر بهینه را که در بخش قبل به دست آمد (pH=7) برمی‌داریم و به آن ۱/۵ میلی‌لیتر از محلول مادر (۱۰ ppm) می‌افزاییم و به حجم ۵۰ میلی‌لیتر می‌رسانیم تا غلظت محلول تهیه‌شده ۰/۳ ppm شود. سپس شش ظرف برمی‌داریم و این محلول را داخل آن‌ها می‌ریزیم و روی همه آن‌ها ۰/۰۵ گرم از رزین مذکور می‌افزاییم و در همزن قرار می‌دهیم. شش محدوده زمانی ۳۰۰، ۱۸۰، ۹۰، ۴۵، ۳۰ و ۱۰ دقیقه را برای این نمونه‌ها در نظر می‌گیریم. سپس، رزین‌های صاف‌شده حاصل از این مرحله را با استفاده از ۱۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۱/۵ مولار به مدت ۵ ساعت در همزن شست‌وشو می‌دهیم. سپس، آن‌ها را صاف می‌کنیم و محلول‌های زیر صافی را برای تعیین غلظت یون رودیوم از طریق AAS جمع‌آوری و از این طریق زمان جذب بهینه را به دست می‌آوریم. همین مراحل را با ۰/۰۵ گرم رزین سنتز شده ALZR-XAD-2 در pH بهینه آن یعنی ۸/۴ انجام می‌دهیم. نتایج درصد اشباع‌شدگی دو رزین در زمان‌های مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴. درصد جذب دو رزین کی‌لیت‌کننده با عوامل گروهی مختلف بر حسب زمان

۵.۲. تعیین ظرفیت رزین XAD-2-ALZR و XAD-2-DETA

در اینجا ابتدا محلول‌هایی با غلظت ۴۰، ۳۰، ۱۰ و ۵ ppm تهیه می‌کنیم. بدین ترتیب که مقدار مناسب از محلول اولیه را در بالن ژوژه ۵۰ میلی‌لیتری می‌ریزیم، سپس ۵ میلی‌لیتر

بافر با pH بهینه نیز اضافه می‌کنیم و با آب مقطر دی‌یونیزه به حجم دلخواه می‌رسانیم. سپس، هر محلول را همراه ۰/۰۵ گرم رزین به مدت ۴ ساعت هم می‌زنیم. تمام آزمایش‌ها در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود با زیاد شدن غلظت، میزان جذب یون با رزین کاهش می‌یابد. در پایان ظرفیت رزین را می‌توان با فرمول زیر محاسبه کرد:

$$Q = (C_0 - C_t) V / G$$

که در آن Q، ظرفیت رزین بر حسب mg/g رزین است. C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و باقیمانده در محلول پس از جذب به شمار می‌روند. G مقدار رزین بر حسب گرم و V حجم نمونه بر حسب لیتر است. گفتنی است، تمامی مراحل برای تعیین ظرفیت در دو رزین مشابه یکدیگرند.

۳. ایزوترم‌های جذب

در جدول ۱ چهار معادله مربوط به ایزوترم (1906) Freundlich، (Temkin (Ho, et al., 2000), (1959) Redlich و (1916) Langmuir در چهار حالت مختلف ذکر شده است. با بررسی و تحلیل نتایج برازش معادلات لانگمویر بر داده‌های تجربی، مقادیر ثابت‌های آن (q_m و K_a) (ثابت تعادل جذب) به دست می‌آید. R^2 را نیز می‌توان از ایزوترم‌ها محاسبه کرد. سه معادله لانگمویر، فروندلیش و ردلیچ - پترسون را نیز می‌توان به صورت خطی در نظر گرفت. معادله لانگمویر را به ۴ شکل مختلف می‌توان خطی کرد و تخمین پارامترهای مختلف با یک رگرسیون ساده خطی به دست خواهد آمد. لانگمویر ۱ و ۲ در میان ۴ معادله خطی شده لانگمویر، بیشترین کاربرد را دارند. معادله ردلیچ - پترسون شکل بهبودیافته لانگمویر است که اگر g برابر ۱ شود، به معادله لانگمویر تبدیل می‌شود. ایزوترم ردلیچ - پترسون نیز همان‌گونه که در جدول ۱ توضیح داده شد قابل ترسیم است.

جدول ۱. تعدادی از معادلات مهم جذب که کاربردهای گسترده دارند

رسم نمودار	شکل خطی	معادله ایزوترم	
		فروندلیش	معادله ایزوترم
$\log(q_e)$ بر حسب $\log(C_e)$	$\log(q_e) = \log(K_F) + 1/n \log(C_e)$		$q_e = K_F C_e^{1/n}$
$\frac{q_e}{C_e}$ بر حسب $\frac{q_e}{C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_a}$		$q_e = \frac{q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e}$
$\frac{1}{C_e}$ بر حسب $\frac{1}{q_e}$	$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m K_a} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$		
$\frac{q_e}{C_e}$ بر حسب q_e	$q_e = q_m - \left(\frac{1}{K_a} \right) \frac{q_e}{C_e}$		
$\frac{q_e}{C_e}$ بر حسب $\frac{q_e}{C_e}$	$\frac{q_e}{C_e} = q_m K_a - q_e K_a$		
$\ln((C_e))$ بر حسب $\ln\left(A \frac{C_e}{q_e} - 1\right)$	$\ln\left(A \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = g \ln(C_e) + \ln(B)$		$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^g}$
$\ln C_e$ بر حسب q_e	$q_e = B \ln A + B \ln C_e$		$q_e = \frac{R_1}{b} \ln(AC_e)$

Mohanty, et al., 2005, Mor, et al., 2007, Das, et al., 2004, Chandra, et al., 1992, Ho, et al., 2004.

۱.۳ بررسی اثر یون‌های مزاحم در جذب رودیوم از طریق دو رزین سنتزی XAD-2-ALZR و XAD-2-DETA

ابتدا به منظور بررسی میزان مزاحمت یون‌های گوناگون، ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول Rh(III) با غلظت ۲۰ ppm که شامل ۱۵ میلی‌لیتر از بافر بهینه (pH=۷) همراه ۰/۲ گرم از رزین XAD-2-DETA و مشابه این محلول با رزین XAD-2-ALZR با بافر بهینه (pH=۷/۴) است تهیه و در همزن قرار داده شد.

پس از صاف کردن، جذب محلول‌ها اندازه‌گیری و برای بررسی رفتار جذب رزین‌ها با یون‌های مزاحم همین مراحل به جای افزودن یون رودیوم، از یون مزاحم با غلظت و pH یکسان استفاده شد. هر محلول ۴ ساعت هم زده و پس از صاف کردن محلول زیر صافی، به منظور تهیه گزارش، مقدار یون رودیوم جذب شده با رزین در حضور هر یون مزاحم اندازه‌گیری شد. نتایج بررسی مشخصه بالا در جدول ۳ و شکل‌های ۵، ۶ و ۷ نشان داده شده است.

ثابت‌های ایزوترم فروندلیش و ردلیچ-پترسون به ترتیب زیر به دست می‌آید:

ایزوترم فروندلیش: از شیب منحنی مربوط، مقدار $1/n$ به دست می‌آید. با لگاریتم گرفتن از عرض از مبدأ نمودار، مقدار ثابت K_F نیز به دست می‌آید.

ایزوترم ردلیچ-پترسون: از شیب نمودار حاصل مقدار g به دست می‌آید. با \ln گرفتن از عرض از مبدأ نمودار، مقدار B نیز به دست خواهد آمد. مدل ایزوترم جذب تمکین برای تخمین میزان نیروهای جذب جاذب برای ماده جذب‌شونده استفاده می‌شود. برای این کار باید نمودار q_e را نسبت به $\ln C_e$ رسم کنیم. مقدار K_T و b_T از روی شیب و عرض از مبدأ نمودار به دست می‌آید. مقدار ضریب همبستگی‌ای که برای ایزوترم لانگمویر ۱ به دست آمده است (هرچه به ۱ نزدیک‌تر باشد بهتر است)، نشان می‌دهد که جذب ماده جذب‌شونده روی جاذب از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند. ایزوترم جذب فروندلیش با استفاده از داده‌های تجربی و ترسیم منحنی $\log(q_e)$ نسبت به $\log(C_e)$ به دست می‌آید. برای مقایسه انواع ایزوترم‌ها، مقدار ضریب همبستگی (r^2) مورد نظر است. هر ایزوترمی که به ۱ نزدیک‌تر باشد، مناسب‌تر است (جدول ۲)

جدول ۲. معادله خطی ایزوترم مدل های مختلف همراه مقادیر ضرایب محاسبه شده آنها

مدل معادلات ایزوترم	ضرایب	XAD2-Alizarin	XAD2-DETA
لانگمویر ۱	R^2	۰/۹۸۶۷	۰/۹۸۶۶
	$q_m / \text{mg g}^{-1}$	۱۷/۲۲۴۱	۲۱/۹۲۸۰
	$K_a / \text{L mg}^{-1}$	۰/۰۹۴۴	۰/۰۶۷۳
	R_L	۰/۶۷۹۳	۰/۷۴۸۲
لانگمویر ۲	R^2	۰/۹۹۸۳	۰/۹۹۹۵
	$q_m / \text{mg g}^{-1}$	۱۹/۰۴۰۲	۲۲/۸۹۰۸
	$K_a / \text{L mg}^{-1}$	۰/۰۷۹۰	۰/۰۵۹۱
	R_L	۰/۷۱۶۸	۰/۷۷۲۰
لانگمویر ۳	R^2	۰/۹۶۴۲	۰/۹۷۲۷
	$q_m / \text{mg g}^{-1}$	۱۷/۹۶۶۲	۲۲/۵۴۱۶
	$K_a / \text{L mg}^{-1}$	۰/۰۸۶۹	۰/۰۶۰۶
	R_L	۰/۶۹۷۱	۰/۷۶۷۵
لانگمویر ۴	R^2	۰/۹۶۴۲	۰/۹۷۲۷
	$q_m / \text{mg g}^{-1}$	۱۸/۳۳۷۵	۲۲/۹۴۰۲
	$K_a / \text{L mg}^{-1}$	۰/۰۸۳۸	۰/۰۵۸۹
	R_L	۰/۷۰۴۷	۰/۷۷۲۵
فروندلیش	R^2	۰/۹۷۱۸	۰/۹۸۵۹
	n	۱/۷۰۶۸	۱/۵۰۶۱
	$K_f / (\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$	۱/۹۲۹۲	۱/۶۶۷۷
تمکین	R^2	۰/۹۸۵۵	۰/۹۸۷۳
	$A / \text{L g}^{-1}$	۰/۹۰۱۸	۰/۷۲۳۵
	$B / \text{J mol}^{-1}$	۳/۹۱۰۱	۴/۶۰۸۸
ردلیچ - پترسون	R^2	۰/۸۸۸۵	۰/۹۹۵۳
	$A / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	۱/۲۷۴۵	۱/۳۷۶۸
	$B / (\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^g$	۰/۰۰۰۵	۰/۰۶۹۷
	g	۲/۶۰۹۰	۰/۹۵۵۵

جدول ۳. اثر یون های مزاحم در جذب یون رودیوم

یون های مزاحم	مقدار جذب شده رودیوم بر حسب میلی گرم بر لیتر		درصد استخراج	
	XAD2-DETA	XAD2-Alizarin	XAD2-DETA	XAD2-Alizarin
-----	۱۳/۴۳	۱۲/۷۶	۶۷/۱۵	۶۳/۸۰
Cu^{2+}	۱۲/۸۰	۱۰/۰۱	۶۴/۰۰	۵۰/۰۵
Zn^{2+}	۱۲/۱۰	۹/۸۷	۶۰/۵۰	۴۹/۳۵
Fe^{2+}	۸/۴۳	۴/۳۲	۴۲/۱۵	۲۱/۶
Ni^{2+}	۱۰/۹۲	۷/۶۵	۵۴/۶۰	۳۸/۲۵
Cd^{2+}	۱۱/۸۸	۱۱/۱۰	۵۹/۴۰	۵۵/۴۰
مخلوط یون ها	۳/۱۹	۵/۶۵	۱۵/۹۵	۲۸/۲۰

۴. بررسی جذب Rh(III) در نمونه‌های حقیقی

۱.۴. رزین XAD-2-DETA

دو نمونه حقیقی آب شهر و چشمه بررسی و بدین منظور، مقدار مشخصی از Rh همراه ۵cc از بافر بهینه (pH=۷) به آب شهر و چشمه اضافه شد به طوری که میزان ردیاب در آب شهر ۰/۸ و چشمه ۰/۴ بود. افزون بر این دو نمونه، نمونه دیگری از آب مقطر بدون اضافه کردن Rh تهیه کردیم. به هر سه محلول مقدار ۰/۰۵ گرم رزین افزوده شد و ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا عمل جذب با رزین صورت گیرد. در مرحله بعد محلول‌ها را صاف کردیم و عمل شویش را به وسیله ۱۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۰/۵ مولار انجام دادیم. رزین را ۳ ساعت همراه اسید نیتریک هم می‌زنیم و در پایان صاف می‌کنیم. در این مرحله مایع زیر صافی برای تعیین مقدار یون Rh با طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای (FAAS) جمع‌آوری شد. نتایج در جدول ۴ آمده است.

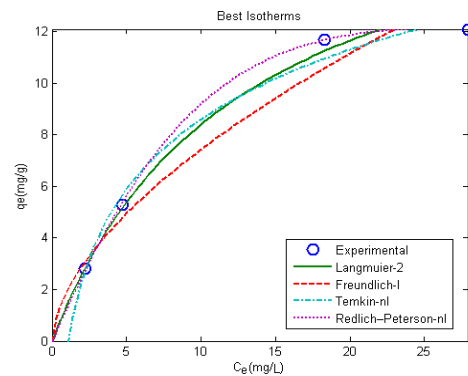
۲.۴. رزین XAD-2-ALZR

در اینجا نیز مانند رزین XAD-2-DETA عمل شد و محلول حاوی رزین ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا عمل جذب با رزین صورت گیرد. در مرحله بعد محلول‌ها صاف و عمل شستن با ۱۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۰/۵ مولار انجام شد. رزین را ۳ ساعت همراه اسید نیتریک هم می‌زنیم و در پایان صاف می‌کنیم. در این مرحله مایع زیر صافی برای تعیین مقدار یون Rh با FAAS جمع‌آوری شد. نتایج بررسی مشخصه بالا در جدول ۴ نشان داده شده است.

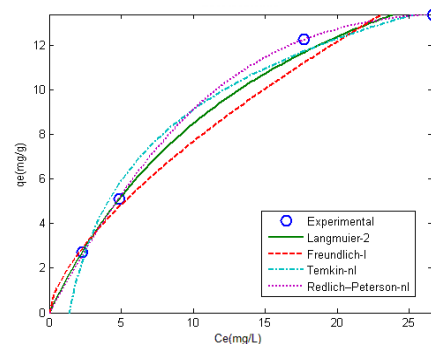
جدول ۴. مقادیر به‌دست‌آمده یون رودیوم در نمونه آب شرب (I) و آب چشمه (II)

	I		II	
	XAD2-DETA	Alizarin XAD2-	DETA XAD2-	Alizarin XAD2-
مقدار یافت‌شده Rh(III)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
مقدار اضافه‌شده رودیوم بر حسب میلی گرم بر لیتر	۰/۴	۰/۲	۰/۸	۰/۸
مقدار یافت‌شده رودیوم بعد از پیش‌تغلیظ	۲/۶	۱/۷	۵/۷	۶/۹
فاکتور پیش‌تغلیظ	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
درصد بازیابی	۶۶/۲	۸۵/۰	۷۱/۲	۸۶/۳
انحراف استاندارد	۰/۲۶	۰/۱	۰/۴	۰/۱
درصد انحراف استاندارد نسبی ^۳	۰/۱۰	۶/۸	۰/۰۶	۲/۲

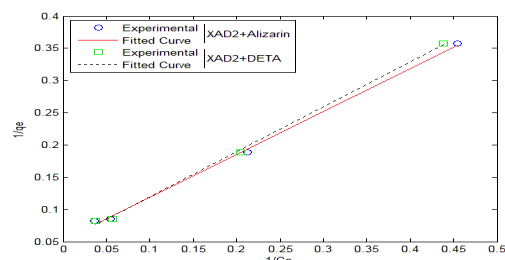
(برای چهار اندازه‌گیری): a:



شکل ۵. ایزوترم‌های خطی مربوط به برازش منحنی روی داده‌های رزین XAD-2-ALIZ



شکل ۶. ایزوترم‌های خطی مربوط به برازش منحنی روی داده‌های رزین XAD-2-DETA



شکل ۷. مقایسه بهترین ایزوترم خطی XAD-2 الیزرین و XAD-2 دی اتیلن تری آمین

۵. نتیجه‌گیری

رزین‌های کی‌لیت‌ساز جدید با اتصال دو گروه عاملی روی رزین XAD-2 توانایی جذب بالایی برای گونه‌های یونی رودیوم (III) دارند. سنتز این دو رزین ساده و مقرون به صرفه است. رزین‌های تهیه‌شده دارای نیروی خوبی برای پیش‌تغلیظ فلز رودیوم (III) از حجم زیادی از نمونه‌اند. رزین‌ها خصوصیات خوبی برای جذب دارند که از جمله می‌توان به ظرفیت بالای جذب، توانایی استفاده مجدد خوب و پایداری شیمیایی بالا اشاره کرد. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که دو رزین کی‌لیت‌ساز از بهترین جاذب‌های فلز رودیوم (III) در محیط خنثی و قلیایی ضعیف محسوب می‌شوند. منحنی‌های ایزوترم جذب نشان می‌دهند که هر دو رزین دارای سطح یکنواختی از گروه‌های عاملی‌اند. به عبارت دیگر، رفتار جذبی هر دو نمونه سنتز شده، از ایزوترم جذب لانگمویر تبعیت می‌کنند.

نتایج مربوط به مقایسه هر دو رزین حاکی از آن است که سینتیک جذب فلز رودیوم (III) برای رزین XAD-2-DETA اندکی بیشتر از XAD-2-ALZR است. هرچند ظرفیت جذب برای فلز رودیوم (III) عکس این حالت است.

در مجموع می‌توان نتیجه گرفت که میزان جذب Rh برای هر دو رزین بسیار به یکدیگر نزدیک است. شاید علت این پدیده مربوط به آثار متقابل عامل آزو با رودیوم باشد که تأثیرات متقابل سایر عوامل مانند عوامل OH, C=O آلیزارین و NH₂, NH در دی اتیلن تری آمین را تحت الشعاع قرار می‌دهد. با وجود این موارد به نظر می‌رسد رزین XAD-2-DETA به علت نبود ساختار آروماتیکی در آن از جنبه‌های استفاده‌های محیطی شایسته‌تر از رزین ALZR-XAD-2 (Gomathi Dev, et al., 2009) است.

منابع

- Ahalya, N.; Kanamadi, R.D.; Ramachandra, T.V. 2005. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*). *Electronic J. Biotechnol.*, 8 (3), 258-264.
- Chandra, P.; Garg, P. 1992. Adsorption and Toxicity of chromium and cadmium in *Limnanthemum Cristatum* Griseb. *The Science of the Total Environment*, 125, 175-183.
- Das, D.D.; Mahapatra, R.; Pradhan, J.; Das, S.N.; Thakur, R.S. 2002. Removal of Cr (VI) from aqueous solution using activated cow dung carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 232, 235-240.
- Dmitrienko, S.G.; Sviridova, O.A.; Pyatkova, L.N.; Senyavin, V.M. 2002. On the new approach to the theory of preferential wetting of heterogeneous solid surfaces. *Anal. Bioanal. Chem.*, 374: 361-368.
- Freundlich, H.M.A. 1906. Über die adsorption in lösungen. *J Phys Chem* 57: 385-391.
- Gomathi Dev, L.; Rajashekhar, K.E.; Anantha Raju, K.S.; Girish Kumar, S. 2009. Kinetic modeling based on the non-linear regression analysis for the degradation of Alizarin Red S by advanced photo Fenton process using zero valent metallic iron as the catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 314 :88-94
- Gurnani, V.; Singh, A.K.; Venkataramani, B. 2003. Cellulose based macromolecular chelator having pyrocatechol as an anchored ligand: synthesis and applications as metal extractant prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 61: 889-903(15).
- Gurnani, V.; Singh, A.K.; Venkataramani, B. 2003. Cellulose functionalized with 8-hydroxyquinoline: new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal. *Anal. Chim. Acta.*, 485: 221-232.
- Ho, Y.S.; McKay, G. 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res.*, 34, 735-42.
- Ho, Y.S. 2004. Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*, 42, 2113-2130.
- Kagaya, S.; Sagisaka, T.; Miwa, S.; Morioka, K.; Hasegawa, K. 2006. Rapid Coprecipitation Technique with Hybrid Hydroxide System Using Ytterbium(III), Gallium(III), and Magnesium(II) for Simultaneous Concentration of 13 Elements in Concentrated Salt Solution Prior to Their Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Determination. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 79(5), 717-724.

- Kinniburgh, D.G. 1986. General purpose adsorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.*, 20: 895–904.
- Langmuir, I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2221.
- Longhinotti, E.; Pozza, F.; Furlan, L.; Sanchez, M.D.N.D.; Klug, M.; Laranjeira, M.C.M.; Favere, V.T. 1998. Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin. *J. Braz. Chem. Soc.*, 9, 435-440 .
- Marshall, M.A., Mottola, H.A. 1983. Synthesis of silica-immobilized 8-quinolinol with (aminophenyl) trimethoxysilane. *Anal. Chem.*, 55: 2089- 2093.
- Mohanty, K.; Mousam, J.; Meikap, B.C.; Biswas, M.N. 2005. Removal of Cr (VI) from dilute aqueous solution by activated carbon developed from Terminalia Arjuna nuts activated with zinc chloride. *Chem. Eng. Sci.*, 60, 3049–3059.
- Mor, S.; Ravindra, K.; Bishnoi, N.R. 2007. Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal. *Biores. Tech.*, 98, 954–957.
- Redlich, O.; Peterson, D.L. 1959. A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.*, 63, 1024.
- Roldan, P.S.; Alcantara, I.L.; Castro, G.R.; Rocha, S.C.; Padilha, C.C.F.; Padilha, P.M. 2003. Determination of Cu, Ni, and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel. *Anal Bioanal. Chem.*, 375: 574-577.
- Simpson, N.J.K., (Ed.) .2000. *Solid Phase Extraction, Principles, Techniques and Applications*. Marcel Dekker Inc., New York.
- Tewari, P.K.; Singh, A.K. 1999. Amberlite XAD-2 functionalized with chromotropic acid: synthesis of a new polymer matrix and its applications in metal ion enrichment for their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Analyst*. 120: 1847-1851.