





## گزارش نهایی

# شناسایی فلزات سنگین و حذف آن‌ها از محیط آبی با استفاده از روش

## ستونی (پیوسته)

مجری پروژه

دکتر منصور انبیاء

استاد شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران

آبان ماه ۱۴۰۲

## پیشگفتار

آب منشأ حیات زندگی بشریت بوده و زندگی تمام موجودات زنده به آن وابسته است، از این رو سلامت آب بسیار حائز اهمیت می‌باشد. آب نقش بسیار مهمی در سلامت انسان و توسعه اکوسیستم پایدار ایفا می‌نماید، رشد جمعیت، شهرنشینی، صنعتی شدن و تغییر الگوی مصرف باعث تقاضای روز افزون برای آب شیرین و سالم در سراسر جهان شده است. آب آشامیدنی سالم باید عوامل فیزیکی و شیمیایی و بیولوژیکی آن در حد استانداردهای مصوب باشد و مصرف آن عارضه سوئی در کوتاه مدت یا دراز مدت ایجاد ننماید. فلزات سنگین به عنوان یکی از عوامل ایجاد کننده آلودگی در آب‌ها هستند. این فلزات برای انسان و محیط زیست بسیار خطرناک بوده و غلظت بالاتر از حد مجاز فلزات سنگین در آب می‌تواند صدمات جبران ناپذیری به انسان و محیط زیست وارد کند. شناسایی، تعیین غلظت و حذف فلزات سنگین در محیط‌های آبی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از جمله تکنیک‌های مختلفی که برای شناسایی فلزات سنگین (آرسنیک و کادمیوم) استفاده می‌شوند، می‌توان به ولت سنجی، اسپکترومتری جذبی اتمی، اسپکتروسکوپی جرمی پلازما و اسپکتروسکوپی فلورسانس اشعه ایکس اشاره کرد. با اینکه این روش‌ها حساسیت مناسبی نسبت به حضور فلزات سنگین دارند، معمولاً نیازمند ابزارهای دقیق و اپراتورهای آموزش دیده هستند. هم‌چنین "پایش به صورت لحظه به لحظه" و "در موقعیت مناسب" با استفاده از این روش‌ها به سختی قابل دستیابی است. طراحی و ساخت حسگری که در عین داشتن حساسیت بالا برای آلودگی‌های فلزات سنگین دارای مزیت‌هایی نظیر به صرفه بودن و قابل حمل بودن باشد، گسترش کاربردهای آن را در پی خواهد داشت و می‌توان در مکان‌های فاقد امکانات آزمایشگاهی از آن استفاده کرد. به دلیل ویژگی‌هایی نظیر حلالیت آبی مناسب، سمیت کم و زیست سازگاری، خواص فیزیکی شیمیایی منحصر به فرد، بازده کوانتومی بالا و پایداری نوری زیاد، نقاط کوانتومی کربن برای کاربردهای شناسایی به خصوص برای تشخیص فلزات سنگین در غلظت‌های کم مورد توجه قرار گرفته‌اند. به منظور حذف فلزات سنگین از روش‌های مختلفی نظیر رسوب‌دهی شیمیایی، انعقاد و لخته‌سازی، حذف زیستی، الکتروشیمیایی، جذب سطحی و فرایندهای غشایی

استفاده می‌شود. در مقایسه با سایر روش‌ها، تکنیک جذب سطحی دارای مزایای منحصر به فردی مانند انعطاف پذیری در طراحی، مقرون به صرفه بودن، سادگی فرایند، کارایی بالا و بازیابی مجدد می‌باشد. زئولیت‌ها و کربن فعال با توجه به ویژگی‌های مانند مقرون به صرفه بودن از نظر اقتصادی، در دسترس بودن مواد اولیه جهت تهیه، کارایی بالا در حذف انواع آلاینده‌ها، جاذب‌های مناسبی به منظور حذف فلزات سنگین از محیط آبی می‌باشند. از این رو، تهیه کامپوزیتی از زئولیت و کربن فعال با توجه به ویژگی‌های قابل توجه این مواد می‌تواند کارایی حذف فلزات سنگین را به مقدار قابل توجهی افزایش دهد و عملکرد حذف فلزات سنگین از محیط آبی را بهبود ببخشد. در همین راستا در گزارش اول پروژه اطلاعات کاملی از مطالعات وسیع کتابخانه‌ای در زمینه فلزات سنگین شامل آرسنیک و کادمیوم و انواع روش‌های شناسایی و حذف آن‌ها از محیط آبی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. فرایند شناسایی با نقاط کوانتومی کربن و جذب سطحی با استفاده از کامپوزیت زئولیت Y- کربن فعال به عنوان مناسب‌ترین روش بر اساس میزان اثربخشی معرفی گردیده است. در گزارش دوم، ابتدا به خلاصه‌ای از مطالعات انجام شده در زمینه سنتز حسگر و جاذب‌ها، شناسایی و حذف فلزات سنگین پرداخته شده و مواد و دستگاه‌های مورد استفاده در سنتز حسگر و جاذب و روش تهیه آن‌ها به صورت مشروح بیان شده است. در ادامه نیز تجهیزات مختلف به کار برده شده جهت شناسایی ساختار ترکیبات سنتز شده و مشخصه‌یابی آن‌ها به صورت کامل و دقیق مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. در نهایت، در گزارش حاضر جمع‌بندی کلی پروژه و نتایج حاصل از آزمون‌های شناسایی و حذف آرسنیک و کادمیوم با استفاده از حسگرها و جاذب‌های سنتز شده به همراه تفسیر نتایج ارائه شده است.

امید است با یاری خداوند متعال و استفاده از ظرفیت موجود در آزمایشگاه تحقیقاتی مواد نانوپروس اعم از محققان پسادکتری، دانشجویان دکتری و ارشد و هم‌چنین مجموعه امکانات آزمایشگاهی دانشگاه علم و صنعت ایران، بتوان با تلاش‌های پژوهشی، فناوری موجود در زمینه شناسایی و حذف فلزات سنگین را توسعه بخشید.

دکتر منصور انبیاء

استاد تمام شیمی تجزیه دانشگاه علم و صنعت ایران

| عنوان  | شماره صفحه |
|--|------------|
| <b>فصل اول: مقدمه</b>  | <b>۱</b>   |
| ۱-۱- مقدمه   | ۲          |
| ۲-۱- فلزات سنگین   | ۲          |
| ۱-۲-۱- اهمیت فلزات سنگین در سلامتی انسان                             | ۲          |
| ۳-۱- آرسنیک یک شبه فلز سنگین   | ۳          |
| ۱-۳-۱- آرسنیک و سلامتی   | ۳          |
| ۲-۳-۱- منشأ آرسنیک و آلودگی منابع آبی                                | ۵          |
| ۴-۱- کادمیوم یک فلز سنگین  | ۷          |
| ۱-۴-۱- منابع تولید کادمیوم   | ۷          |
| ۲-۴-۱- کادمیوم و سلامتی  | ۸          |
| ۵-۱- شناسایی آرسنیک و کادمیوم  | ۸          |
| ۶-۱- حسگر شیمیایی  | ۹          |
| ۱-۶-۱- طبقه بندی سنسورهای شیمیایی                                    | ۱۰         |
| ۱-۱-۶-۱- حسگرهای نوری  | ۱۰         |
| ۷-۱- شناسایی با روش‌های نوری   | ۱۰         |
| ۱-۷-۱- شناسایی فلزات سنگین با روش‌های فلورسانس                       | ۱۰         |
| ۱-۱-۷-۱- شناسایی با روش‌های فلورسانس و با استفاده از رنگدانه‌های آلی | ۱۱         |
| ۲-۱-۷-۱- شناسایی با روش فلورسانس و با استفاده از نانومواد فلورسانس   | ۱۱         |
| ۸-۱- نقاط کوانتومی   | ۱۱         |
| ۱-۸-۱- نقاط کوانتومی کربن  | ۱۲         |
| ۱-۱-۸-۱- سنتز نقاط کوانتومی کربن                                     | ۱۴         |



| عنوان  | شماره صفحه |
|--|------------|
| ۲-۳- پیش ماده‌ها و مواد شیمیایی مورد نیاز  | ۵۱         |
| ۳-۳- تجهیزات و دستگاه‌های مورد استفاده   | ۵۲         |
| ۴-۳- سنتز نقاط کوانتومی  | ۵۳         |
| ۱-۴-۳- سنتز نقاط کوانتومی برای شناسایی آرسنیک  | ۵۳         |
| ۱-۱-۴-۳- سنتز نقاط کوانتومی کربن آلاییده شده با سولفور و نیتروژن                     | ۵۳         |
| ۲-۱-۴-۳- سنتز نانو صفحات منگنز دی اکسید  | ۵۴         |
| ۳-۱-۴-۳- آماده سازی حسگر نقاط کوانتومی کربن کامپوزیت شده با نانوصفحات منگنز دی اکسید | ۵۵         |
| ۲-۴-۳- سنتز حسگر برای شناسایی کادمیوم  | ۵۶         |
| ۱-۲-۴-۳- سنتز نقاط کوانتومی کربن آلاییده شده با نیتروژن                              | ۵۶         |
| ۵-۳- سنتز جاذب   | ۵۶         |
| ۱-۵-۳- تهیه کربن فعال  | ۵۶         |
| ۲-۵-۳- سنتز ژئولیت Y   | ۵۷         |
| ۳-۵-۳- سنتز کامپوزیت ژئولیت Y - کربن فعال  | ۵۹         |
| ۶-۳- نتایج حاصل از آزمون‌های تعیین ساختار حسگر و جاذب                                | ۵۹         |
| ۱-۶-۳- بررسی و تحلیل نتایج پراش پرتو ایکس  | ۶۰         |
| ۲-۶-۳- بررسی و تحلیل نتایج آزمون جذب- واجذب نیتروژن                                  | ۶۱         |
| ۳-۶-۳- نتایج حاصل از طیف سنجی جذب مولکولی و طیف سنجی فلورسانس مولکولی                | ۶۴         |
| ۴-۶-۳- بررسی و تحلیل نتایج طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه                           | ۶۷         |
| ۵-۶-۳- بررسی و تحلیل نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی / اسپکتروسکوپی پاشنده انرژی      | ۷۲         |
| ۷-۳- شناسایی فلورسانس فلزات سنگین  | ۷۵         |
| ۱-۷-۳- بهینه سازی نسبت نقاط کوانتومی کربن - نانوصفحات منگنز دی اکسید                 | ۷۵         |

| شماره صفحه | عنوان   |
|------------|---|
| ۷۵         | ۳-۷-۲- بهینه سازی غلظت حسگرها   |
| ۷۶         | ۳-۷-۳- بهینه سازی pH  |
| ۷۶         | ۳-۷-۴- زمان پاسخ دهی  |
| ۷۶         | ۳-۷-۵- رسم منحنی کالیبراسیون  |
| ۷۷         | ۳-۷-۶- بررسی حد شناسایی   |
| ۷۷         | ۳-۷-۷- گستره خطی  |
| ۷۷         | ۳-۷-۸- بررسی حد تشخیص   |
| ۷۸         | ۳-۸- مطالعات جذبی   |
| ۸۰         | <b>فصل چهارم: نتایج آزمون‌های شناسایی و حذف فلزات سنگین از محیط آبی</b> |
| ۸۱         | ۴-۱- مقدمه  |
| ۸۱         | ۴-۲- حسگر یون آرسنیک  |
| ۸۱         | ۴-۲-۱- بهینه‌سازی حسگر یون آرسنیک                                       |
| ۸۱         | ۴-۲-۱-۱- بهینه سازی نسبت نقاط کوانتومی کربن- نانو صفحات منگنز دی اکسید  |
| ۸۲         | ۴-۲-۱-۲- اثر غلظت حسگر  |
| ۸۳         | ۴-۲-۱-۳- بهینه سازی pH  |
| ۸۴         | ۴-۲-۱-۴- بهینه سازی زمان  |
| ۸۵         | ۴-۲-۲- نتایج حاصل از بررسی کاربرد حسگر سنتز شده در شناسایی یون آرسنیک   |
| ۸۵         | ۴-۲-۲-۱- رسم منحنی کالیبراسیون  |
| ۸۶         | ۴-۲-۲-۲- گستره خطی  |
| ۸۷         | ۴-۲-۲-۳- حد شناسایی و حد تشخیص  |
| ۸۸         | ۴-۲-۲-۴- بررسی تکرارپذیری روش   |



| شماره صفحه | عنوان  |
|------------|--|
| ۸۹         | ۴-۲-۵- بررسی تکثیرپذیری حسگر   |
| ۸۹         | ۴-۲-۶- بررسی نمونه‌های حقیقی   |
| ۹۰         | ۴-۲-۷- بررسی تاثیر گونه‌های تداخلگر در فرایند حسگری یون آرسنیک         |
| ۹۱         | ۴-۲-۸- بررسی مکانیسم شناسایی یون آرسنیک با حسگر                        |
| ۹۳         | ۴-۳- حسگر یون کادمیوم  |
| ۸۴         | ۴-۳-۱- بهینه‌سازی حسگر یون کادمیوم                                     |
| ۹۳         | ۴-۳-۱-۱- اثر غلظت حسگر   |
| ۹۴         | ۴-۳-۱-۲- بهینه سازی pH   |
| ۹۵         | ۴-۳-۱-۳- بهینه سازی زمان   |
| ۹۵         | ۴-۳-۲- نتایج حاصل از بررسی کاربرد حسگر سنتز شده در شناسایی یون کادمیوم |
| ۹۵         | ۴-۳-۱- رسم منحنی کالیبراسیون یون کادمیوم                               |
| ۹۶         | ۴-۳-۲- گستره خطی   |
| ۹۷         | ۴-۳-۳- حد شناسایی و حد تشخیص   |
| ۹۷         | ۴-۳-۴- بررسی تکرارپذیری روش  |
| ۹۸         | ۴-۳-۵- بررسی تکثیرپذیری حسگر   |
| ۹۹         | ۴-۳-۶- بررسی نمونه‌های حقیقی   |
| ۱۰۰        | ۴-۳-۷- بررسی تاثیر گونه‌های تداخلگر در فرایند حسگری یون کادمیوم        |
| ۱۰۰        | ۴-۳-۸- بررسی مکانیسم شناسایی یون کادمیوم با حسگر                       |
| ۱۰۲        | ۴-۴- مطالعات جذب و بررسی عوامل مهم جذب                                 |
| ۱۰۲        | ۴-۴-۱- مقایسه کارایی جاذب‌های مختلف در حذف فلزات                       |
| ۱۰۳        | ۴-۴-۲- بررسی اثر غلظت اولیه فلزات                                      |

| شماره صفحه | عنوان                                      |
|------------|--|
| ۱۰۴        | ۳-۴-۴- بررسی اثر مقدار جاذب .....          |
| ۱۰۶        | ۴-۴-۴- بررسی تأثیر زمان در حذف فلزات ..... |
| ۱۰۸        | ۵-۴-۴- بررسی اثر pH .....                  |
| ۱۰۹        | ۵-۴- بررسی سینتیک واکنش .....              |
| ۱۰۹        | ۶-۴- ایزوترم‌های جذب .....                 |
| ۱۱۶        | ۷-۴- قابلیت استفاده مجدد .....             |
| ۱۱۸        | ۸-۴- مطالعات جذب به روش پیوسته .....       |
| ۱۱۹        | ۹-۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری .....           |
| ۱۲۳        | <b>منابع</b> .....                         |

## فهرست اشکال

| عنوان   | شماره صفحه |
|---|------------|
| شکل (۱-۱) تصاویری از آسیب‌های پوستی ایجاد شده به علت آرسنیکوزیس حاد در انسان  | ۵          |
| شکل (۱-۲) طرح واره‌ی توزیع آلودگی آرسنیک در ایران   | ۷          |
| شکل (۳-۱) فرم‌های مختلف کربن فعال   | ۲۲         |
| شکل (۴-۱) ساختار چهار نوع زئولیت از بالا به پایین   | ۲۵         |
| شکل (۱-۲) طیف فلورسانس نقاط کوانتومی با نشر زرد در حضور غلظت‌های متفاوت آرسنیک  | ۳۰         |
| شکل (۲-۲) طیف فلورسانس مربوط به PdS QD با پوشش متیونین  | ۳۳         |
| شکل (۳-۲) طیف جذب UV-Vis مربوط به PdS QD با پوشش متیونین  | ۳۴         |
| شکل (۴-۲) طیف جذب نانوذرات ذرات پوشش داده شده (مشکی) نشر نقاط کوانتومی کربن (قرمز)  | ۳۵         |
| شکل (۵-۲) طیف فلورسانس حسگر NCD اصلاح شده با TMT-Au NPs   | ۳۶         |
| شکل (۶-۲) شماره سریال آپتامر مورد استفاده قرار گرفته برای شناسایی آرسنیک  | ۳۷         |
| شکل (۷-۲) شماتیک مراحل و انجام کار  | ۳۷         |
| شکل (۸-۲) نمودار فلورسانس و سیگنال رزناس پراکندگی ریلی مربوط به نقاط کربنی آلاینده شده قبل و بعد از اضافه کردن As(III)    | ۳۸         |
| شکل (۹-۲) شماتیک سنتز و شناسایی کادمیوم و ال-سیستئین با نقاط کوانتومی کربن دوپ شده با بور و نیتروژن                       | ۴۰         |
| شکل (۱۰-۲) نقاط کوانتومی کربن دوپ شده با نیتروژن و بور در حضور یون کادمیوم (II) (غلظت مورد بررسی از ۰-۲۵۰ $\mu\text{M}$ ) | ۴۱         |
| شکل (۱۱-۲) شماتیک انجام کار و شناسایی یون کادمیوم (II) با N,S-CDs/ AuNCs  | ۴۲         |
| شکل (۱۲-۲) کاهش شدت فلورسانس گرافن کوانتوم دات سنتزی در حضور یون جیوه (a) (b) کادمیوم (c) سرب                             | ۴۵         |
| شکل (۱-۳) کیسه دیالیز حاوی نقاط کوانتومی کربن   | ۵۴         |
| شکل (۲-۳) تصویر نانوصفحات منگنز دی اکسید تشکیل شده  | ۵۵         |

## فهرست اشکال

| عنوان  | شماره صفحه |
|--|------------|
| شکل (۳-۳) طرح‌واره‌ی سنتز حسگر نقاط کوانتومی کربن آلییده شده با نیتروژن و سولفور- نانو صفحات منگنز دی اکسید. | ۵۵         |
| شکل (۴-۳) کوره نیتروژن   | ۵۷         |
| شکل (۵-۳) کربن فعال تهیه شده   | ۵۷         |
| شکل (۶-۳) ژل تشکیل شده در سنتز زئولیت  | ۵۸         |
| شکل (۷-۳) پودر زئولیت Y سنتز شده   | ۵۸         |
| شکل (۸-۳) الگوی پراش XRD برای کربن فعال بدست آمده از پوست گردو   | ۶۰         |
| شکل (۹-۳) الگوی پراش XRD برای زئولیت Y   | ۶۱         |
| شکل (۱۰-۳) الگوی پراش XRD برای کامپوزیت زئولیت Y - کربن فعال   | ۶۱         |
| شکل (۱۱-۳) ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن مربوط به کربن فعال   | ۶۲         |
| شکل (۱۲-۳) ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن مربوط به زئولیت Y  | ۶۳         |
| شکل (۱۳-۳) ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن مربوط به کامپوزیت زئولیت Y - کربن فعال                                 | ۶۳         |
| شکل (۱۴-۳) طیف جذب UV-Vis نقاط کوانتومی کربن آلییده شده با نیتروژن و سولفور                                  | ۶۴         |
| شکل (۱۵-۳) طیف جذب مربوط نانوصفحات منگنز دی اکسید  | ۶۵         |
| شکل (۱۶-۳) طیف فلورسانس نقاط کوانتومی کربن آلییده شده با نیتروژن و سولفور                                    | ۶۵         |
| شکل (۱۷-۳) حسگرهای سنتز شده زیر لامپ UV با نشر ۳۶۵ نانومتر   | ۶۶         |
| شکل (۱۸-۳) طیف جذب UV-Vis نقاط کوانتومی کربن آلییده شده با نیتروژن   | ۶۶         |
| شکل (۱۹-۳) طیف فلورسانس مربوط نقاط کوانتومی کربن آلییده شده با نیتروژن                                       | ۶۷         |
| شکل (۲۰-۳) طیف مادون قرمز مربوط به نقاط کوانتومی کربن آلییده شده با نیتروژن و سولفور                         | ۶۸         |
| شکل (۲۱-۳) طیف مادون قرمز مربوط نانوصفحات منگنز دی اکسید   | ۶۸         |
| شکل (۲۲-۳) طیف مادون قرمز مربوط به نقاط کوانتومی کربن آلییده شده با نیتروژن                                  | ۶۹         |

## فهرست اشکال

| عنوان  | شماره صفحه |
|--|------------|
| شکل (۳-۲۳) طیف FT-IR مربوط به کربن فعال  | ۷۰         |
| شکل (۳-۲۴) طیف FT-IR مربوط به زئولیت Y   | ۷۱         |
| شکل (۳-۲۵) طیف FT-IR مربوط به کامپوزیت زئولیت Y - کربن فعال                        | ۷۱         |
| شکل (۳-۲۶) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانو صفحات منگنز دی اکسید            | ۷۲         |
| شکل (۳-۲۷) تصویر SEM مربوط به کربن فعال  | ۷۳         |
| شکل (۳-۲۸) تصویر SEM مربوط به زئولیت Y   | ۷۳         |
| شکل (۳-۲۹) کامپوزیت زئولیت Y - کربن فعال   | ۷۴         |
| شکل (۳-۳۰) تصویر EDS برای کامپوزیت زئولیت Y - کربن فعال                            | ۷۴         |
| شکل (۳-۳۱) ست آپ مورد استفاده در حذف فلزات سنگین به روش پیوسته                     | ۷۹         |
| شکل (۴-۱) طیف حسگر یون آرسنیک در حضور غلظت‌های متفاوت از نانو صفحات منگنز دی اکسید | ۸۲         |
| شکل (۴-۲) نمودار تغییرات شدت فلورسانس حسگر در حضور آرسنیک و غلظت‌های متفاوت حسگر   | ۸۳         |
| شکل (۴-۳) نمودار تاثیر pH بر کارایی حسگر در حضور آرسنیک با غلظت ثابت               | ۸۴         |
| شکل (۴-۴) نمودار زمان پاسخ دهی حسگر به یون آرسنیک                                  | ۸۵         |
| شکل (۴-۵) نمودار تغییرات شدت فلورسانس حسگر در حضور غلظت‌های مختلف یون آرسنیک       | ۸۶         |
| شکل (۴-۶) نمودار کالیبراسیون حسگر در حضور غلظت‌های مختلف آرسنیک                    | ۸۷         |
| شکل (۴-۷) بررسی تکرار پذیری حسگر آرسنیک در یک روز کاری و در ساعت‌های مختلف         | ۸۸         |
| شکل (۴-۸) تکثیر پذیری حسگر یون آرسنیک در سه روز کاری مختلف                         | ۸۹         |
| شکل (۴-۹) بررسی تاثیر یون‌های تداخلگر بر پاسخ حسگر یون آرسنیک                      | ۹۱         |

## فهرست اشکال

| عنوان  | شماره صفحه |
|--|------------|
| شکل (۴-۱۰) داده‌های مربوط به پتانسیل زتا.....  | ۹۲         |
| شکل (۴-۱۱) نمودار تغییرات شدت فلورسانس حسگر در حضور کادمیوم و غلظت های متفاوت حسگر.....  | ۹۴         |
| شکل (۴-۱۲) نمودار تاثیر pH بر کارایی حسگر در حضور کادمیوم با غلظت ثابت.....              | ۹۴         |
| شکل (۴-۱۳) نمودار زمان پاسخ دهی حسگر به یون کادمیوم.....                                 | ۹۵         |
| شکل (۴-۱۴) نمودار تغییرات شدت فلورسانس حسگر در حضور غلظت‌های مختلف یون کادمیوم.....      | ۹۶         |
| شکل (۴-۱۵) نمودار کالیبراسیون حسگر در حضور غلظت‌های مختلف کادمیوم.....                   | ۹۷         |
| شکل (۴-۱۶) تکرار پذیری حسگر در پاسخ به یون کادمیوم در یک روز کاری و در ساعت مختلف.....   | ۹۸         |
| شکل (۴-۱۷) تکثیر پذیری حسگر در معرض غلظت مشخص کادمیوم در سه روز کاری مختلف.....          | ۹۹         |
| شکل (۴-۱۸) بررسی تأثیر یون‌های تداخلگر بر پاسخ حسگر یون کادمیوم.....                     | ۱۰۰        |
| شکل (۴-۱۹) داده‌های مربوط به پتانسیل زتا قبل و بعد از اضافه شدن یون کادمیوم به محیط..... | ۱۰۱        |
| شکل (۴-۲۰) مقایسه جاذب‌های مختلف در حذف آرسنیک.....                                      | ۱۰۲        |
| شکل (۴-۲۱) مقایسه جاذب‌های مختلف در حذف کادمیوم.....                                     | ۱۰۳        |
| شکل (۴-۲۲) تأثیر غلظت اولیه بر حذف آرسنیک.....   | ۱۰۴        |
| شکل (۴-۲۴) تأثیر مقدار جاذب بر حذف آرسنیک.....   | ۱۰۵        |
| شکل (۴-۲۵) تأثیر مقدار جاذب بر حذف کادمیوم.....  | ۱۰۶        |
| شکل (۴-۲۶) تأثیر زمان تماس بر حذف آرسنیک.....  | ۱۰۷        |

## فهرست اشکال

| عنوان   | شماره صفحه |
|---|------------|
| شکل (۴-۲۷) تأثیر زمان تماس بر حذف کادمیوم.....  | ۱۰۷        |
| شکل (۴-۲۸) تأثیر pH بر حذف آرسنیک.....  | ۱۰۸        |
| شکل (۴-۲۹) تأثیر pH بر حذف کادمیوم.....   | ۱۰۹        |
| شکل (۴-۳۰) منحنی سینتیک شبه مرتبه اول حذف آرسنیک بر روی جاذب کامپوزیت.....                  | ۱۱۰        |
| شکل (۴-۳۱) منحنی سینتیک شبه مرتبه دوم حذف آرسنیک بر روی جاذب کامپوزیت.....                  | ۱۱۱        |
| شکل (۴-۳۲) منحنی سینتیک شبه مرتبه اول حذف کادمیوم بر روی جاذب کامپوزیت.....                 | ۱۱۱        |
| شکل (۴-۳۳) منحنی سینتیک شبه مرتبه دوم حذف کادمیوم بر روی جاذب کامپوزیت.....                 | ۱۱۲        |
| شکل (۴-۳۴) منحنی ایزوترم لانگمویر مربوط به جذب آرسنیک بر روی کامپوزیت.....                  | ۱۱۴        |
| شکل (۴-۳۵) منحنی ایزوترم فروندلیچ مربوط به جذب آرسنیک بر روی کامپوزیت.....                  | ۱۱۵        |
| شکل (۴-۳۶) منحنی ایزوترم لانگمویر مربوط به جذب کادمیوم بر روی کامپوزیت.....                 | ۱۱۵        |
| شکل (۴-۳۷) منحنی ایزوترم فروندلیچ مربوط به جذب کادمیوم بر روی کامپوزیت.....                 | ۱۱۶        |
| شکل (۴-۳۸) راندمان حذف آرسنیک با استفاده از جاذب زئولیت Y- کربن فعال در ۵ سیکل متوالی.....  | ۱۱۷        |
| شکل (۴-۳۹) راندمان حذف کادمیوم با استفاده از جاذب زئولیت Y- کربن فعال در ۵ سیکل متوالی..... | ۱۱۷        |
| شکل (۴-۴۰) اثر دوز جاذب بر حذف آرسنیک در سیستم پیوسته.....                                  | ۱۱۸        |
| شکل (۴-۴۱) اثر دوز جاذب بر حذف کادمیوم در سیستم پیوسته.....                                 | ۱۱۹        |

## فهرست جداول

| عنوان  | شماره صفحه |
|--|------------|
| جدول (۲-۱) شناسایی یون آرسنیک با نقاط کربنی آلاینده شده با سریم و نیتروژن در سیستم دو حالتی و تک حالتی ..... | ۳۹         |
| جدول (۱-۳) مواد شیمیایی مورد نیاز .....  | ۵۱         |
| جدول (۲-۳) لوازم و تجهیزات آزمایشگاهی مورد نیاز .....  | ۵۲         |
| جدول (۳-۳) تجهیزات به کار رفته جهت شناسایی ساختاری ترکیبات سنتز شده .....                                    | ۵۹         |
| جدول (۴-۳) نتایج بدست آمده از آزمون BET برای نمونه‌های مختلف .....   | ۶۴         |
| جدول (۱-۴) درصد بازیابی در بررسی نمونه‌های حقیقی .....   | ۹۰         |
| جدول (۲-۴) درصد بازیابی در بررسی نمونه‌های حقیقی .....   | ۹۹         |
| جدول (۳-۴) پارامترهای سینتیکی جذب آرسنیک و کادمیوم بر روی جاذب کامپوزیت .....                                | ۱۱۲        |
| جدول (۴-۴) ثابت‌های به دست آمده از ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ .....                                     | ۱۱۶        |



# فصل اول

## مقدمه

## ۱-۱- مقدمه

در دسترس بودن آب عاری از هرگونه آلاینده برای پایداری حیات روی زمین بسیار حائز اهمیت است. کیفیت آب به طور چشمگیری تحت تأثیر انتشار آلاینده‌های انسانی و طبیعی در محیط‌های آبی قرار می‌گیرد. این امر عمدتاً از افزایش جمعیت، شهرنشینی و رشد سریع صنعتی ناشی می‌شود. از این رو، به شکل فزاینده‌ای نیاز به آب شیرین برای فرایندهای مختلف خانگی و صنعتی افزایش یافته است [۱]. امروزه علاوه بر آلودگی میکروبی، آلودگی‌های شیمیایی و بیولوژیکی نیز یکی از مسائل مهم در بحث بهداشت آب می‌باشد. با توجه به ماهیت و منشأ ورود آلاینده‌ها، آب‌های سطحی و زیر زمینی هر دو در معرض آلاینده‌های مختلف قرار دارند. در این میان آلودگی ناشی از فلزات سنگین از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است که با گسترش شهرنشینی، توسعه صنعت و کاهش منابع آبی به مشکل جهانی تبدیل شده است [۲].

## ۱-۲- فلزات سنگین

فلزات سنگین<sup>۱</sup> (HMs) به عنوان آن دسته از عناصری تعریف می‌شوند که دارای عدد اتمی بیشتر از ۲۰، چگالی اتمی بالاتر از ۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب و باید خواص فلز را از خود نشان دهند. فلزات سنگین را می‌توان به طور کلی به دو دسته فلزات سنگین ضروری و فلزات سنگین غیر ضروری طبقه بندی کرد [۳].

### ۱-۲-۱- اهمیت فلزات سنگین در سلامتی انسان

اگر چه بدن انسان برای سلامتی و رشد به مقادیر کمی از بعضی از یون‌های فلزات سنگین مانند روی، منیزیم، آهن (II) و مس نیازمند است اما غلظت بالاتر از حد این فلزات برای بدن انسان خطرناک است. از سوی دیگر برخی یون‌های فلزات سنگین (از جمله سرب (II)، جیوه (II)، آرسنیک (III) و کادمیوم (II)) به عنوان آلاینده‌ها و مواد سمی حتی در غلظت‌های بسیار کم می‌توانند به عنوان یک خطر جدی برای سلامتی انسان و محیط زیست تلقی

<sup>1</sup> Heavy metals

شوند. مسمومیت با فلزات سنگین می‌تواند در اثر قرار گرفتن در معرض هوای آلوده، آب، چرخه غذایی، داروها و غیره ایجاد شود [۴].

امروزه یکی از مشکلات بهداشتی جهان که در حال افزایش است قرار گرفتن در معرض فلزات سنگین می‌باشد. در سیستم‌های بیولوژیکی، فلزات سنگین با اندامک‌های سلولی و اجزایی مانند غشای سلولی، میتوکندری، لیزوزوم، شبکه آندوپلاسمی، هسته و برخی آنزیم‌ها که در متابولیسم و سم زدایی نقش دارند ارتباط برقرار کرده و سعی می‌کنند با ارتباطی که با اجزا سلولی برقرار شده باعث آسیب به DNA و تغییرات ساختاری در سلول‌ها و هم‌چنین باعث سرطان و مرگ برنامه ریزی شده سلولی‌ها می‌گردند [۵].

### ۱-۳-۳- آرسنیک یک شبه فلز سنگین

آرسنیک یک شبه فلز سمی با عدد اتمی ۳۳ و در گروه هفت جدول تناوبی قرار دارد و با نماد As نشان داده می‌شود. آرسنیک به عنوان یک سم سیستمیک عمومی با خواص سمی و دارویی شناخته می‌شود. ترکیبات آرسینک در محیط و بدن انسان می‌تواند به صورت آلی و غیر آلی وجود داشته باشد. آرسینک غیر آلی شامل آرسنیت و آرسنات می‌باشد، از طرفی آرسینک آلی می‌تواند به شکل متیله شده (اسید مونو متیل آرسینک و اسید دی متیل آرسینک) در محیط زنده وجود داشته باشد. بطور کلی فرم‌های معدنی بصورت As (III) و As(V) در محیط آبی دیده می‌شود و شکل معدنی آرسینک تقریباً ۱۰۰ برابر سمی‌تر از شکل‌های آلی آن است. آرسینک در آب آلوده بیشتر به شکل As (III) می‌باشد که حدود ۶۰ تا ۷۰ برابر سمی‌تر از As (V) است [۴].

### ۱-۳-۱- آرسنیک و سلامتی

امکان تأثیر آرسینک به عنوان یک فاکتور آسیب‌رسان در ایجاد سرطان پوست برای اولین بار توسط هاچینسون<sup>۱</sup> در سال ۱۸۸۸ مورد بررسی و تحقیق قرار گرفت. به دلیل قرار گرفتن در معرض (از طریق استنشاق، بلع یا جذب از طریق پوست) منابع آبی و محیط آلوده به آرسینک میلیون‌ها نفر تحت تأثیر اثرات مخرب این شبه فلز از

<sup>1</sup> Hutchinson

آسیب‌های پوستی و انواع بیماری‌های سرطان رنج می‌برند. غلظت بالاتر از حد مجاز تعیین شده برای آرسنیک در محیط و آب به علت توانایی بالای این شبه فلز در واکنش با آنزیم‌های مختلف و پروتئین‌های موجود در بدن انسان و حیوانات، به ویژه واکنش از طریق گروه‌های تیول منجر به شماری از بیماری‌ها می‌گردد. آسیب‌های پوستی، سرطان، مشکلات سیستم گردش خون و حتی مرگ در مسمومیت‌های شدید آرسنیک دیده می‌شود. در مسمومیت‌های جزئی با مقادیر کم آرسنیک می‌تواند باعث ایجاد حالت تهوع و استفراغ، کاهش در میزان تولید گلبول‌های قرمز، سلول‌ها و گلبول‌های مربوط به ایمنی بدن گردد. از دیگر موارد این نوع مسمومیت می‌توان به ضربان غیر طبیعی قلب، احساس سوزش در دست‌ها و پاها و آسیب به رگ‌های خونی اشاره کرد. قرار گرفتن در معرض آرسنیک در بازه‌های طولانی مدت می‌تواند منجر به ایجاد ضایعات پوستی، سرطان‌های داخلی، مشکلات عصبی، بیماری‌های ریوی، بیماری عروق محیطی، فشار خون بالا و بیماری‌های قلبی و دیابت شود. شکل حاد مسمومیت با این شبه فلز آرسنیکوزیس<sup>۱</sup> نام دارد که یک بیماری مزمن است که با نوشیدن آب آلوده به آرسنیک در بازه‌های طولانی مدت ایجاد می‌شود. بسته به میزان قرار گرفتن در معرض این شبه فلز و بازه زمانی ماند می‌تواند شدت علائم متفاوت باشد. این بیماری منجر به تغییرات غیرقابل برگشت بسیاری در اندام‌های حیاتی می‌شود. علائم و نشانه‌های آرسنیکوزیس حاد به صورت انواع ناراحتی‌ها و آسیب‌های پوستی مانند زخم‌های پوستی، ملانوزیس<sup>۲</sup> و هیپرکراتوزیس<sup>۳</sup> ظاهر می‌گردد. با وجود نرخ بالای مرگ و میر این بیماری تاکنون هیچ گونه درمان موثری برای آن وجود ندارد [۵۶].

---

<sup>1</sup> Arsenicosis

<sup>2</sup> Melanosis

<sup>3</sup> Hyperkeratotic



شکل (۱-۱) تصاویری از آسیب‌های پوستی ایجاد شده به علت آرسنیکوزیس حاد در انسان [۵].

آلودگی آرسنیک می‌تواند بقاء گیاهان و جانوران اکوسیستم را نیز تهدید کند. آرسنیک می‌تواند بر گیاهان اثرات نامطلوب و گسترده‌ای داشته باشد. از اثرات نامطلوب آرسنیک بر روی گونه‌های گیاهی می‌توان به کلروز<sup>۱</sup>، توقف رشد و کاهش فتوسنتز اشاره کرد. آرسنیک همچنین در مقادیر بالا می‌تواند جذب آب و جذب مواد مغذی گیاه را مختل کرده و منجر به کمبود مواد مغذی و مرگ گیاه شود. فلزات سنگین از جمله آرسنیک تمایل به انباشه شدن و تجمع در بدن موجودات زنده و گیاهان دارند. از این رو، گیاهان با قرار گرفتن در معرض خاک و آب آلوده این ماده‌ی سمی را توسط ریشه جذب و در نهایت در ریشه و سایر بافت‌های خود ذخیره می‌کنند. همین امر باعث می‌شود که این شبه فلز وارد زنجیره غذایی گیاهخواران مصرف کننده و در نهایت زنجیره غذایی انسان گردد. مصرف مواد غذایی آلوده به آرسنیک می‌تواند عواقب جبران ناپذیری سلامتی برای انسان‌ها و حیوانات داشته باشد [۷]. مسمومیت حاد با آرسنیک می‌تواند باعث ناراحتی شدید شکمی، استفراغ و اسهال و به دنبال آن فروپاشی سریع سیستم گردش خون و حتی مرگ (مرگ ممکن است در عرض چند روز تا چند ساعت رخ دهد) در حیوانات گردد [۸].

### ۱-۳-۲- منشأ آرسنیک و آلودگی منابع آبی

آرسنیک در نتیجه فرآیندهای زمین شناختی طبیعی و فعالیت‌های انسانی مانند استخراج و فرآوری سنگ‌های معدنی و سایر فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی وارد خاک، هوا و آب می‌شود. بیشترین مقدار آرسنیک در اثر

<sup>1</sup> Chlorosis

فعالیت‌های زمین‌زا به محیط و منابع آبی وارد می‌شود. از کانی آرسنیک‌دار متداول می‌توان به اسکروودیت، آرسینوپریت، اریپمنت و رالگار اشاره کرد. این شبه فلز معمولاً همراه با کانی‌های سولفیدی دیده می‌شود. این شبه فلز می‌تواند در نتیجه شستشوی سنگ و رسوبات حاوی آن وارد محیط آبی گردد. فعالیت‌های انسانی هم می‌تواند آرسنیک را به محیط وارد کند. انسان‌ها از دیرباز آرسنیک را به عنوان یک سم کاربردی استفاده می‌کردند. اولین ترکیبات گوارشی مورد استفاده علیه حشرات و جانوران موذی احتمالاً ترکیبات دارای آرسنیک بوده‌اند. در قرن بیستم استفاده از آرسنیک به‌طور گسترده در تولید آفت‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها و مواد محافظ چوب مورد توجه قرار گرفت که این امر مقدمه‌ای باعث ورود این شبه فلز به بخش کشاورزی شد. فعالیت‌های صنعتی انسان مانند استخراج معادن، استخراج فلزات و فلزکاری و سایر مشاغل مرتبط می‌تواند مقدار قابل توجهی از این فلز را به محیط و منابع آبی وارد کند. همچنین این شبه فلز کاربردهای فراوانی در صنایع مختلفی مانند تولید شیشه، سرامیک، مواد آرایشی، وسایل الکتریکی و مواد آتشبازی دارد. بیشتر رنگ‌ها، رنگ دانه‌ها، صابون‌ها، فلزات، نیمه هادی‌ها و داروهای حاوی آرسنیک آفت‌کش‌ها، کودها و عملیات تغذیه حیوانات نیز به طور قطع مقادیر بالایی از آرسنیک را به محیط آزاد می‌کند [۹-۵].

اگرچه آلودگی با این شبه فلز بیشتر در کشورهای شرق آسیا دیده می‌شود (تنها در بنگلادش، تخمین زده می‌شود که ۷۷ میلیون نفر در معرض خطر آلودگی آب آشامیدنی با آرسنیک هستند). اما در برخی از مناطق ایران نیز آلودگی منابع آب و خاک به این شبه فلز سمی دیده می‌شود [۸ و ۹]. همانطور که در شکل (۱-۲) مشاهده می‌شود. محدوده‌ی استان‌های آلوده به آرسنیک با رنگ قرمز، دایره‌های سبز رنگ موجود در این شکل نشان دهنده‌ی منابع آبی آلوده با این شبه فلز سمی هستند.



تولید باتری‌ها، مواد رنگی، پلاستیک و پوشش‌های فلزی و به طور گسترده در آبکاری استفاده می‌شود. کادمیوم از طریق فعالیت‌های طبیعی مثل فوران‌های آتشفشانی، هوازدگی سنگ‌ها، فعالیت رودخانه‌ها و برخی فعالیت‌های انسانی مانند معدن‌کاری، ذوب کاری، سیگار کشیدن، سوزاندن زباله شهری و ساخت کودهای شیمیایی آزاد می‌شود. اگرچه نشر کادمیوم به محیط در اغلب کشورهای صنعتی به طور قابل توجهی کاهش یافته است، اما ترس از قرار گرفتن در معرض آن برای کارگران و مردم ساکن در مناطق آلوده باقی مانده است [۱۰].

#### ۱-۴-۲- کادمیوم و سلامتی

کادمیوم جذب شده در رسوبات و یا محلول در آب می‌تواند وارد زنجیره غذایی شود و این فلز پس از جذب در بدن در فعالیت‌های متابولیسمی و آنزیمی شرکت نموده و سبب اختلال در آن‌ها می‌گردد. راه‌های ورود این یون به بدن متفاوت بوده و سیکل زندگی، اندازه بدن، رفتارهای تغذیه‌ای و همچنین مدت زمان در معرض قرار گرفتن، رابطه مستقیمی با بیماری و مسمومیت ایجاد شده دارد. جانوران در اثر مسمومیت با کادمیوم دچار فقر آهن خون بیماری‌های کبدی و همچنین آسیب‌های مغزی و عصبی می‌شوند. به نظر می‌رسد این آلاینده با اثر بر سیستم ایمنی تولید آنتی بادی‌ها را کاهش داده و فعالیت‌های ماکروفاژها را مختل می‌کند. این فعالیت‌ها در پاسخ‌های ایمنی اختلال ایجاد می‌کند و در نهایت مقاومت سیستم دفاعی بدن در برابر باکتری‌ها و ویروس‌ها را کاهش می‌دهد [۱۰].

#### ۱-۵- شناسایی آرسنیک و کادمیوم

در این میان ارزیابی و تعیین دقیق میزان آلودگی با توجه به مکان و نمونه مورد بررسی نیازمند توسعه و ساخت ابزارهای دقیق اندازه‌گیری است. خصوصاً ارزیابی و نظارت برغلظت این فلزات در محیط‌های آبی برای دست‌یابی آب سالم از اهمیت بالایی برخوردار است. در حال حاضر فلزات سنگین از جمله آرسنیک و کادمیوم با تکنیک‌های مختلفی نظیر ولت‌سنجی، اسپکترومتری جذبی اتمی، اسپکتروسکوپی جرمی پلاسما و اسپکتروسکوپی اشعه ایکس سنجیده می‌شوند. با این‌که این روش‌ها حساسیت بالایی نسبت به حضور این فلزات در محیط دارند، دارای معایبی



چون پیچیدگی فرآیند، زمان بر بودن و هزینه بالای تجهیزات هستند [۱۴-۱۱]. از روش‌های الکتروشیمیایی نیز معمولاً برای تشخیص فلزات سنگین استفاده می‌شود که کادمیوم و آرسنیک نیز از این قاعده مستثنی نیستند. برای آنالیز یون‌های فلزات سنگین موجود در نمونه‌های زیستی یا محیطی در میان تکنیک‌های مختلف الکتروشیمیایی، تکنیک‌های ولتامتری و پتانسیومتری بیشترین گزارش را دارند. برای تشخیص فلزات سنگین با روش‌های فوق مواردی مانند گزینش‌پذیری، سهولت و سادگی انجام کار، سادگی روش انجام کار برای اپراتورها، پایداری طولانی مدت، سازگاری با محیط‌های آبی و سهولت کار در محل نمونه‌گیری همچنان چالش مهمی برای بسیاری از این روش‌های شناسایی ذکر شده است [۱۵]. از روش‌های دیگر از جمله کروماتوگرافی مایع نیز برای شناسایی فلزات سنگینی مانند آرسنیک و کادمیوم استفاده شده است که از معایب این روش می‌توان به زمان بر بودن و نیازمند بودن به افراد متخصص برای شناسایی هرچه بهتر اشاره کرد. از این رو یکی از راهکارها برای شناسایی فلزات سنگین استفاده از روش‌های نوری برای شناسایی این فلزات است که خود شامل روش‌های جذب، بازتابش و اسپکتروسکوپی لومینسانس می‌باشد [۱۸-۱۶].

## ۶- حسگر شیمیایی

حسگر شیمیایی وسیله‌ای است که داده‌های شیمیایی را به سیگنال خروجی با ارزش تبدیل می‌کند. بطور کلی، خواص فیزیکی و شیمیایی یا فعل و انفعالات شیمیایی (به عنوان مثال، غلظت یا ترکیب گونه‌های) را به سیگنال خروجی تبدیل می‌کند. حسگرهای شیمیایی از دو بخش عملکردی اساسی تشکیل شده‌اند: گیرنده و مبدل، گیرنده داده‌های شیمیایی به انرژی تبدیل می‌کند و مبدل می‌تواند مقدار انرژی را اندازه‌گیری کند. گیرنده عنصر اصلی فرایند حسگری می‌باشد [۱۹].

## ۱-۶-۱- طبقه بندی سنسورهای شیمیایی

سنسورهای شیمیایی را می‌توان براساس عملکرد مبدل طبقه‌بندی کرد که بر این اساس می‌توان به حسگرهای نوری، حسگرهای الکتروشیمیایی، حسگرهای دمایی، حسگرهای جرمی، حسگرهای مغناطیسی، حسگرهای الکتریکی اشاره کرد.

### ۱-۱-۶-۱- حسگرهای نوری

حسگرهای نوری تغییرات پدیده‌های نوری را در نتیجه برهمکنش آنالیت با گیرنده را به سیگنال قابل فهم تبدیل می‌کند [۲۰]. حسگرهای نوری را می‌توان براساس نوع عملکرد در فرایند حسگری، به زیر طبقه‌های رزونانس پراکندگی، بازتاب، شکست، فسفرسانس، جذب فروسرخ، پراکندگی رامان، فلورسانس و نورتابی شیمیایی تقسیم بندی کرد [۲۱].

## ۱-۷-۱- شناسایی با روش‌های نوری

در این میان، استفاده از روش‌های نوری به‌ویژه حسگرهای فلورسانس به دلیل سادگی، هزینه‌بری پایین، قابلیت حمل، انتخاب‌پذیری، دقت، تکرارپذیری، امکان پایش سریع و در زمان‌های واقعی و امکان سنجش نمونه‌های تهیه شده از محیط واقعی برای شناسایی آرسنیک و کادمیوم مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۲].

### ۱-۷-۱- شناسایی فلزات سنگین با روش‌های فلورسانس

بطور کلی از روش‌های نوری، روش‌های فلورسانس برای شناسایی فلزات سنگین بیشتر استفاده قرار می‌گیرد. برای شناسایی فلزات سنگین با روش‌های فلورسانس از دو نوع ماده فلورسانس بیشتر استفاده می‌شود:

۱- رنگدانه‌های آلی فلورسانس ۲- نانو مواد فلورسانس [۱۵].

### ۱-۷-۱-۱- شناسایی با روش‌های فلورسانس و با استفاده از رنگدانه‌های آلی

این مواد دارای طیف تحریک باریک، واپاشی سریع و بازده کوانتوم پایین بوده و همین دلایل استفاده از این مواد را در سنجش فلزات سنگین کم رنگ کرده و توجهات را به سمت استفاده از نانومواد فلورسانس برده است [۱۵ و ۳].

### ۱-۷-۱-۲- شناسایی با روش فلورسانس و با استفاده از نانومواد فلورسانس

نانومواد با خواص نوری، الکتروشیمیایی و کاتالیستی جذاب شناخته می‌شوند. ویژگی‌های این مواد مانند سطح وسیع، سایت‌های فعال فراوان و انرژی سطحی بالا می‌تواند عملکرد شناسایی آنالیت را برای فرایند حسگری بهبود بخشد [۲۳].

### ۱-۸- نقاط کوانتومی

نقاط کوانتومی ذرات ریز یا نانوبلورهای یک ماده نیمه رسانا با قطرهایی در محدوده ۱۰-۲ نانومتر (۵۰-۱۰ اتم) هستند. آن‌ها برای اولین بار در سال ۱۹۸۰ کشف شدند. این مواد ویژگی‌های الکترونیکی منحصر به فردی را نشان می‌دهند. حالتی میانگین بین نیمه هادی‌های حجیم و مولکول‌های مجزا، که باعث می‌شود نسبت سطح به حجم بالا در این ذرات دیده شود. آشکارترین نتیجه این امر فلورسانس است، که در آن نانوکریستال‌ها می‌توانند رنگ‌های متمایزی تولید کنند که بر اساس اندازه ذرات نوع رنگ تولیدی تعیین می‌شود. الکترون‌های این ذرات به دلیل اندازه کوچکشان در فضای کوچکی (جعبه کوانتومی) محصور می‌شوند. زمانی که شعاع نانوبلورهای نیمه هادی کوچکتر از شعاع اکسایتون بور باشد (شعاع اکسایتون بور میانگین فاصله بین الکترون در نوار رسانایی و حفره‌ای که در باند ظرفیت به جای می‌گذارد)، سطوح انرژی بر اساس اصل طرد پاولی کوانتیزه می‌شود [۲۴ و ۲۵]. به طور کلی خواص نانو ذرات با دو عامل نوع نانوذره و اندازه ذرات تعیین می‌شود و ویژگی‌های خاص نانوذرات را می‌توان با دو عامل نسبت سطح به حجم و نوع گسسته شدن ترازهای انرژی بررسی کرد [۲۶]. در نانو ذرات

ترازهای انرژی به صورت پیوسته نیست و مانند اتم‌ها حالت گسسته‌دار دارد. سطوح انرژی گسسته و کوانتیزه شده این ذرات کوانتومی آن‌ها را بیشتر از مواد به صورت توده یا بالک به اتم‌ها مرتبط می‌کند و باعث شده است که به آن‌ها لقب «اتم‌های مصنوعی» داده شود. بطور کلی، با کاهش اندازه کریستال، اختلاف انرژی بین بالاترین نوار ظرفیت و کمترین نوار رسانایی افزایش می‌یابد. سپس انرژی بیشتری برای برانگیختن نقطه مورد نیاز است و هم‌زمان با بازگشت کریستال به حالت اولیه، انرژی بیشتری آزاد می‌شود و در نتیجه در نور ساطع شده، رنگ از قرمز به آبی تغییر می‌کند. در نتیجه این پدیده، این نانومواد می‌توانند هر رنگ نوری را از همان ماده به سادگی با تغییر اندازه نقطه ساطع کنند. علاوه بر این، به دلیل اینکه می‌توان هنگام تولید این مواد اندازه آن‌ها را به طور دقیق کنترل کرد. پس می‌توان نانوکریستال‌های تولید شده، این ساختارهای نیمه هادی را در طول ساخت تنظیم کرد تا هر رنگ و نوری را ساطع کنند [۲۷]. این نکته را در مورد استفاده از نقاط کوانتومی باید مدنظر قرار داد که استفاده از نقاط کوانتومی برای نظارت طولانی مدت برای ردیابی و شناسایی برای مدت طولانی غیر ممکن است که به دلیل خواصیت چشمک زدن ذاتی این نانومواد می‌باشد [۱۴].

### ۱-۸-۱- نقاط کوانتومی کربن

نقاط کوانتومی کربن گروه جدید از خانواده‌ی نانوذرات کربن هستند که به شکل کروی بوده و اندازه‌ی آن‌ها در حدود ۱۰ نانومتر است. نقاط کربن به صورت تصادفی در سال ۲۰۰۴ طی فرآیند خالص کردن نانو لوله‌های تک دیواره با روش قوس الکتریکی کشف شدند [۲۸]. نقاط کوانتومی کربن نسبت به نقاط معدنی یک تفاوت اساسی دارد. آن‌ها از کربن ساخته شده و فراوانی عنصر کربن از طرفی و غیر سمی بودن آن نقاط عطفی در استفاده از این نقاط کوانتومی هستند.

نقاط کربن (CQD) توجهات زیادی را به خود جلب کرده‌اند. از جمله مزایای آن‌ها می‌توان به خواص الکتریکی، مغناطیسی و نوری استثنایی آن‌ها، ویژگی‌های کاتالیزوری عالی، حلالیت خیلی خوب در آب، قابلیت اصلاح سطح و بهبود آسان آن، نورتابی قوی، طیف نشر باریک، پایداری بالا نسبت به رنگ پریده شدن در برابر تابش‌های نوری،

سازگاری زیستی مناسب آن‌ها، تهیه‌ی آسان، مقرون به صرفه بودن و پایداری شیمیایی بالا اشاره کرد [۲۹ و ۳۰]. این آلوتروپ‌های کربن شبه کروی معمولاً کمتر از ۱۰ نانومتر هستند و می‌توان از انواع پیش سازهای آلی با استفاده از چندین تکنیک سنتز از جمله پیرولیز، سنتز هیدروترمال و غیره آن‌ها را تهیه کرد. این دسته از نانو ذرات (نقاط کوانتومی کربن) نسبت به نقاط کوانتومی (انواع دیگر) و رنگ‌های آلی از اهمیت بالایی برخوردار هستند. این مزایا موجب شده است که نقاط کربن گزینه‌ی مناسبی در زمینه‌ی حسگرهای نوری، دارورسانی، تصویربرداری‌های زیستی و غیره باشند [۳۱]. نقاط کوانتومی کربن معمولاً غنی از عناصری مانند کربن، اکسیژن، هیدروژن و نیتروژن هستند که غلظت این عناصر به پیش سازهای مورد استفاده در سنتز بستگی دارند [۲۸]. یکی از جالب‌ترین ویژگی‌های نقاط کوانتومی کربن خواص فوتولومینسانس آن‌ها است که می‌تواند در سراسر طیف از UV تا مادون قرمز نزدیک<sup>۱</sup> تنظیم شود. می‌توان با تغییر دادن ابعاد اجزا این مواد در هنگام سنتز و پیش‌سازهایی که این مواد از آن‌ها تهیه می‌شوند، خواص فیزیکی، شیمیایی سطحی این مواد (مثل نوع گروه‌های عاملی موجود در سطح) و خواص فوتولومینسانس این مواد را تغییر داد [۲۹]. معمولاً ویژگی‌های نوری نقاط کربن شامل فلورسانس، فسفرسانس، نورتابی شیمیایی و جذب مورد بررسی قرار می‌گیرد. فسفرسانس در نقاط کربن را می‌توان با پخش کردن آن‌ها در پلیمر پلی وینیل الکل در دمای اتاق و تحت نور فرابنفش به دست آورد [۳۰]. از دیگر خصوصیات نقاط کوانتومی کربن می‌توان به بالا بودن پایداری این مواد در محیط‌های مختلف از جمله pHهای متفاوت و پایداری در دماهای متفاوت و امکان بررسی یون‌های فلزی خاص در ماتریس‌های متفاوت و پیچیده و امکان غلظت سنجی برای یون خاص در ماتریس‌های مختلف اشاره نمود. شناسایی فلزات یا یون‌های فلزی به وسیله نقاط کوانتومی کربن به وسیله برهمکنش سطح مواد با کاتیون فلزی مورد نظر تعیین می‌شود. برهم کنش‌های مختلفی وجود دارد که می‌توانند در خاموش و روشن کردن فلورسانس این نانومواد تاثیر گذارد که این برهم کنش‌ها می‌تواند از نوع انتقال الکترون فتوالقایی (PET)، اثر فیلتر داخلی یا فرایندهای انتقال انرژی

<sup>1</sup> Near-infrared

مانند انتقال انرژی دکستر<sup>۱</sup> و رزونانس فورستر<sup>۲</sup> و غیره باشد. می‌توان از تعداد زیادی از پیش سازهای کربن در سنتز این نانومواد استفاده کرد. برای تهیه و سنتز نقاط کوانتومی کربن می‌توان از پیش سازهایی مانند قندها، اسید سیتریک و کربوهیدرات‌ها، استفاده کرد [۳۲].

### ۱-۱-۸-۱- سنتز نقاط کوانتومی کربن

اولین گزارش از ساخت نقاط کوانتومی کربن مربوط به سال ۲۰۰۴ است. در دهه‌های گذشته روش‌های مصنوعی متعددی برای آماده سازی نقاط کوانتومی کربن مورد بررسی قرار گرفته است. این روش‌ها می‌توان تا حد زیادی به دو رویکرد طبقه بندی کرد:

بالا به پایین (Top-down Methods)

پایین به بالا (Bottom-up Method)

پس از پایان سنتز یا در طول سنتز می‌توان سطح نقاط کوانتومی کربن را با روش‌های غیر فعال سازی سطح، آلائیدن و یا عامل دار کردن مورد اصلاح قرارداد [۳۳].

### ۱-۱-۸-۱-۱- بالا به پایین

در این روش با شکستن توده‌های کربن‌دار با استفاده از روش‌های فیزیکی، شیمیایی و یا الکتروشیمیایی تولید نقاط کوانتومی کربن میسر می‌شود. ماکرومولکول‌های کربن با استفاده از نیروهای فیزیکی مانند تخلیه قوس الکتریکی، فرسایش لیزری یا واکنش‌های الکتروشیمیایی به قطعات کوچکتر بریده می‌شوند. متعاقباً، فرایند اصلاح سطح بیشتر روی آن اعمال می‌شود که این امر برای افزایش و تنظیم فلورسانس آن‌ها لازم است.

<sup>1</sup> Dexter energy transfer

<sup>2</sup> Forster energy transfer

### ۱-۸-۱-۱-۲- پایین به بالا

در این روش ساخت، نقاط کوانتومی کربن با استفاده از پیش سازهای مناسب از منابع کربن صورت می‌گیرد. در این روش‌ها نقاط کربن با استفاده مولکول‌های کوچک سنتز می‌شود. سیترات‌ها، کربن هیدرات‌ها و سایر مواد سبز (مواد سبز موادی هستند که محلی و تجدیدپذیر بوده و از زمین به دست می‌آیند. مواد گیاهی مانند: چمن، کاه، چوب، بامبو و...) را می‌توان به عنوان منبع کربن مورد استفاده قرار داد.

فرایند کربن سازی 'پیش سازهای کربنی هم زمان با فرایند دی هیریداسیون'<sup>۲</sup> از طریق فرایندهایی حرراتی مانند هیدروترمال، ماکروویو و یا پیرولیز در اسید غلیظ صورت می‌گیرد. روش هیدروترمال به کمک روش ماکروویو روش‌های معمول‌تر و رایج‌تری هستند و به وسیله آن می‌توان به راحتی نقاط کوانتومی کربن را از مواد ارگانیک سنتز کرد. این مواد ارگانیک شامل گلوکوز، ساکاریدها، اسیدهای آمینه، پروتئین‌ها و غیره می‌شود. بلوک‌های نقاط کوانتومی کربن که از این مواد ساخته می‌شوند، وابسته به نوع پیش ساز عملکرد متفاوتی را ارائه می‌دهد [۳۳].

چالش اصلی در سنتز هیدرو ترمال فرایندی است که در طی آن دمای بالا واحدهای کربن را متراکم می‌کند و هسته‌های گرافتی در این فرایند به صورت بلوری در می‌آیند. نتیجه این امر به وجود آمدن نانو ذرات عامل‌دار متنوع و سنتز متناسب با نیاز و عملکرد نوری کار آمد است.

### ۱-۹- نانوساختارهای منگنز دی اکسید

از اکسیدها منگنز پایدار می‌توان به  $MnO$ ،  $MnO_2$ ،  $Mn_2O_3$ ،  $Mn_3O_4$  اشاره کرد. حالت‌های اکسیداسیون منگنز در این ترکیبات  $+2$ ،  $+3$  و  $+4$  است. در میان انواع مختلف اکسیدهای منگنز و مشتقات آن‌ها، منگنز دی اکسید به دلیل ویژگی‌های منحصر بفرد آن بسیار مورد توجه قرار گرفته است. علاوه بر این، اکسیدهای منگنز می‌توانند دارای ساختارهای مختلفی مانند نانومیله‌ها، نانوتسمه‌ها، نانوصفحات، نانوسیم‌ها، نانولوله‌ها، نانوالیاف و غیره باشند [۳۴ و ۳۵].

<sup>1</sup> Carbonization

<sup>2</sup> Dehydration

## ۱-۹-۱- نانوصفحات دوبعدی منگنز دی اکسید و فرایند حسگری

ساختارهای متفاوتی از منگنز دی اکسید در شیمی حسگری مورد استفاده قرار گرفته است. این امر می‌تواند به دلیل خواص ردوکس منحصر بفرد، تنوع ساختاری و باند جذب گسترده باشد. در حال حاضر ترکیب کردن کاوشگرهای فلورسنت و نانومواد دوبعدی در سیستم‌های تشخیصی به طور گسترده برای طراحی حسگر مورد استفاده قرار می‌گیرد. نانوصفحات منگنز دی اکسید ( $MnO_2$ ) به عنوان یک نوع از نانومواد دوبعدی برای طراحی سنسور بسیار امیدوار کننده می‌باشند زیرا دارای خصوصیتی مانند بالا بودن مساحت سطح، جذب نور، خاصیت اکسیدکنندگی بالا، زیست سازگاری خوب و خواص الکتریکی منحصر به فرد هستند. بنابراین از این مواد می‌توان به عنوان جاذب، کاتالیزور و خاموش کننده فلورسانس استفاده کرد.

نانوساختارهای دوبعدی منگنز دی اکسید پذیرنده‌های خوبی برای انرژی می‌باشند. بیشترین رویکردهای مشترک در سنجش‌های شیمیایی مبتنی بر انتقال انرژی تشدید<sup>۱</sup> (RET) یا همان مکانیسم انرژی فورستر<sup>۲</sup> (FERT) به این صورت است که از نقاط فلورسانس با ابعاد کم مانند نقاط مبتنی بر کربن، نقاط فلزی و رنگ‌های فلورسانس برای تشکیل جفت‌های گیرنده-دهنده با صفحات نانو مواد دوبعدی منگنز دی اکسید استفاده می‌شود. از مکانیسم فورستر نیز برای تشخیص آنالیت خاص، تشخیص بیماری، غربالگری دارو و دیگر کاربردهای بیوشیمیایی استفاده می‌شود. اغلب از نانو مواد می‌توان به عنوان جفت‌های گیرنده - دهنده انرژی استفاده کرد. نانومواد منگنز دی اکسید یک جاذب بسیار خوب برای نور و دارای بار منفی در سطح هستند. با وقوع استراتژی فورستر صفحات منگنز دی اکسید که به عنوان گیرنده و نانو مواد فلورسانس که به عنوان گونه دهنده بوده و برهم کنش‌های دو قطبی- دو قطبی را باعث می‌شوند که این امر باعث مکانیسم خاموشی فورستر می‌شود. با توجه به موارد گفته شده می‌توان با استفاده از این مکانیسم در محیط‌های آبی گونه‌های سمی، بیولوژیکی و محیطی را به خوبی سنجش و شناسایی کرد [۳۴ و ۳۵].

<sup>1</sup> Resonance energy transfer

<sup>2</sup> Forster resonance energy transfer



## ۱-۱۰-۱- روش‌های حذف فلزات سنگین

فلزات سنگین از طریق مکانیسم تجمع زیستی وارد زنجیره غذایی انسان می‌شوند و به دلیل افزایش غلظت یون فلزی در طول دوره زمانی، سمیت را برای سیستم‌های بیولوژیکی فراهم می‌کنند. این فلزات سنگین از طریق فاضلاب صنعتی، رواناب کشاورزی، مصارف خانگی و تجاری به راحتی می‌توانند وارد بدن آبریان شوند. امروزه از روش‌ها و فرایندهای مختلفی نظیر جذب سطحی، تبادل یونی، ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس، فیلتراسیون، الکترولیز و انعقاد و لخته سازی برای تولید آب تمیز و سالم در تصفیه آب و فاضلاب استفاده می‌شود. در میان فناوری‌های متعدد جداسازی آلاینده‌ها در تصفیه آب و فاضلاب، جذب سطحی به دلیل کارایی نسبتاً بالا، هزینه پایین و بهره‌برداری آسان ترجیح داده می‌شود [۳۶].

### ۱-۱۰-۱- جذب سطحی

جذب یک پدیده سطحی است و دارای مکانیسم گسترده‌ای برای از بین بردن انواع آلاینده‌ها می‌باشد. فرایند جذب به برهمکنش بین یک جزء جذب‌شونده و یک جاذب جامد است که دارای ساختار سطحی بسیار متخلخل می‌باشد. نیروهای جاذبه در میان مولکول‌های حل‌شونده و جاذب باعث می‌شود که مولکول‌های حل‌شونده بر روی سطح جاذب جذب شوند. به عبارت دیگر، جذب زمانی رخ می‌دهد که یک گاز یا مایع حل شده بر روی سطح جامد یا مایع (جاذب) تجمع یابد و یک لایه مولکولی یا اتمی تشکیل دهد [۳۷]. فرایند جذب منجر به افزایش غلظت ماده جذب‌شونده در سطح جاذب می‌شود. در میان تمام روش‌ها، جذب به دلیل کارایی بالای آن، داشتن صرفه اقتصادی، تطبیق‌پذیری و کنترل آسان به عنوان یک تکنیک بسیار مناسب برای تصفیه آب و فاضلاب شناخته شده است. علاوه بر این، در بسیاری از موارد، جاذب دارای قیمت پایینی است و نیازی به اجرای فرایند پیش‌تصفیه نخواهد داشت. همچنین، برخلاف سایر فناوری‌های تصفیه، جذب هیچ‌گونه واسطه یا محصول جانبی سمی از آلاینده‌های آلی تولید نمی‌نماید. در نتیجه، فرایند جذب بهترین و مناسب‌ترین انتخابی است که برای

حذف آلاینده‌های خطرناک و سمی معدنی و آلی مورد استفاده قرار گرفته است. اکثر تکنیک‌ها زمان‌بر بوده و در آن‌ها از تجهیزات گران قیمت استفاده می‌شود و به سادگی می‌توانند آلاینده‌های ثانویه تولید کنند [۳۸].

### ۱-۱-۱-۱- انواع جذب

نوع روش جذب بر اساس ماهیت پیوند سطحی طبقه‌بندی می‌شود که می‌تواند جذب فیزیکی، شیمیایی یا تبادلی باشد [۳۸]:

جذب فیزیکی<sup>۱</sup> ناشی از نیروهای واندروالس و راحت‌ترین فرایند جداسازی است زیرا این نیروها از نظر ماهیت ضعیف هستند. این روش شامل اشتراک‌گذاری یا انتقال الکترون‌ها نمی‌باشد و اساساً برگشت‌پذیر است.

جذب شیمیایی<sup>۲</sup> از طریق ایجاد پیوند شیمیایی بین ماده جذب‌شونده و جاذب اتفاق می‌افتد. جذب شیمیایی تنها به صورت تک لایه اتفاق می‌افتد. این روش اصولاً برگشت‌ناپذیر است و در شرایط مطلوب، هر دو روش می‌توانند همزمان یا متناوب انجام شوند.

جذب تبادلی ناشی از جاذبه بار بین ماده جذب‌شونده و سطح است.

### ۱-۱-۱-۱-۱- جاذب و تصفیه آب

به دلیل سادگی و مقرون به صرفه بودن، تکنیک جذب برای تصفیه فاضلاب مناسب در نظر گرفته می‌شود. انتخاب جاذب برای حذف آلاینده‌های آب بستگی به غلظت و نوع آلاینده موجود در آب، کارایی و ظرفیت جذب آلاینده دارد. علاوه بر این جاذب‌ها باید غیرسمی، در دسترس، قابل بازیابی، مقرون به صرفه باشند. از تعداد زیادی جاذب مانند مواد طبیعی، ضایعات و بقایای کشاورزی، محصولات جانبی صنعتی و مواد زیست‌توده برای تصفیه آب و فاضلاب استفاده شده است [۳۹].

<sup>1</sup> Physisorption

<sup>2</sup> Chemisorption

## ۱-۱۲- نانو جاذب‌ها در تصفیه آب و فاضلاب

ماهیت جاذب یک عامل بسیار مهم در فرایند جذب است که در آن جاذب کارایی، تطبیق پذیری و صرفه اقتصادی روش جذب را تعیین می‌کند. اگرچه مواد معدنی مانند خاک رس، مواد کیلیت‌ساز و کیتوسان می‌تواند کاتیون‌های فلزات سنگین را از آب و فاضلاب حذف کنند، با این حال برخی از خواص مانند ظرفیت جذب پایین، می‌تواند کارایی را در یک روش کاهش دهد. در ده سال گذشته از نانومواد، موادی با محدوده اندازه ذرات بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر، برای جلوگیری از کمبود جاذب‌های سنتی استفاده شده است [۴۰]. نانوجاذب‌ها مواد مؤثری هستند زیرا دارای خصوصیتی نظیر مساحت سطح بالا، سایت‌های جذب متعدد، فاصله اندازه منافذ قابل تنظیم و شیمی سطح هستند. شکل و مورفولوژی نانوجاذب‌ها نیز نقش بسیار مهمی در خواص و کارایی آن ایفا می‌نماید. مورفولوژی‌های مختلف در نتیجه تعادل کم بین انرژی ناشی از بارهای قطبی، سطح و تغییر شکل الاستیک طراحی شده است. مورفولوژی علاوه بر ناحیه سطحی و ترکیب بر رفتار مواد نانوسازنده نسبت به مواد سمی تأثیر می‌گذارد. این ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی، منجر به افزایش کاربرد آن‌ها به عنوان جاذب در مقایسه با جاذب‌های سنتی شده است. علاوه بر این، خواص فیزیکی و شیمیایی این مواد به شدت تحت تأثیر خواص سطحی، ماهیت ترکیبات، اندازه‌های ظاهری و عملکرد خارجی نانوجاذب‌ها قرار می‌گیرد [۴۱].

### ۱-۱۲-۱- سنتز نانوجاذب‌ها

سنتز نانوجاذب‌ها به دو روش فرایندهای بالا به پایین و پایین به بالا انجام می‌شود. در فرایند بالا به پایین از روش سنتی برای سنتز مواد غیرجاذب استفاده می‌شود و سپس اندازه ذرات را از طریق فرسایش و روش‌های مختلف مانند آلیاژسازی مکانیکی، فرز واکنشی و فرز گلوله‌ای با انرژی بالا کاهش می‌دهد. فرایند پایین به بالا مدرن‌ترین فرایند است. هر روش مزایا و معایب خود را دارد. مشکل اصلی فرایند بالا به پایین آسیب ساختار کریستالوگرافی و سطحی در طول کاهش اندازه ذرات است. در هر مورد از نقص‌های ایجاد شده توسط فرایند بالا به پایین، این فرایند همچنان نقش مهمی در سنتز نانوذرات ایفا می‌کند. در فرایندهای پایین به بالا، دو مشکل

اصلی این است که تصفیه شیمیایی مورد نیاز است و تولید در مقیاس بزرگ امری دشوار است. با این وجود، فرایند پایین به بالا در حال حاضر فناوری مقدم در نظر گرفته می‌شود زیرا می‌تواند موادی را تولید کند که بسته به مسیری که برای ساخت آنها انتخاب شده است، ویژگی‌های خاصی را متناسب با نیاز به ترمیم داشته باشد [۴۲]. علاوه بر این، روش‌های شیمیایی و فیزیکی برای سنتز نانوجاذب‌ها اغلب مواد نانوجاذب را با شکل و اندازه مشخص سنتز می‌کنند، اما این روش‌ها به دلیل استفاده از عوامل شیمیایی سمی و دماهای بالای مورد استفاده در فرایندهای سنتز، برای محیط‌زیست ناامن هستند [۴۳]. روش‌های سنتزی بیولوژیکی مواد نانوساز با شکل و اندازه مشخص نیاز به بررسی بیشتری دارد، زیرا سنتز بیولوژیکی نانوجاذب‌ها از طریق روش بیولوژیکی با استفاده از باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها انجام می‌شود. سنتز میکروبی نانومواد را می‌توان از طریق مکانیسم‌های درون سلولی و برون سلولی انجام داد، سنتز بیولوژیکی نانومواد یک روش سبز و سازگار با محیط‌زیست است، زیرا در این فرایند به مواد شیمیایی مضر نیازی نیست. علاوه بر این، روش سنتز معمولاً در شرایط عادی فشار و دما انجام می‌شود. به همین دلیل، بسیاری از محققان توجه خود را بر روی سنتز بیولوژیکی نانومواد متمرکز کرده‌اند تا از روش‌های شیمیایی یا فیزیکی استفاده کنند [۳۸].

## ۱-۱۳-۱- انواع جاذب‌های مناسب در حذف فلزات سنگین

### ۱-۱۳-۱-۱- کربن فعال

کربن‌های فعال جاذب‌های بسیار شناخته شده‌ای هستند که برای حذف فلزات سنگین نیز به کار برده شده‌اند. این مواد کربنی که دارای ساختار مزو یا میکرو متخلخل می‌باشند، به علت قیمت پایین مواد اولیه نسبت به سایر جاذب‌ها دارای مزیت می‌باشد. منابع متعدد و در دسترس جاذب‌ها باعث شده تا تولید صنعتی آنها قیمت پایینی داشته باشد [۴۴]. برای مثال می‌توان کربن‌های فعال را از زغال سنگ، محصولات فرعی صنعتی، چوب و یا سایر مواد تولید کرد. گستره وسیع مواد خام باعث می‌گردد که کربن‌های فعال متنوع با توزیع اندازه حفرات،

ساختار حفرات، ساختار سطح فعال و یا سایر فاکتورهای مختلف تولید کرد که باعث خواص جذب متفاوت آنها می‌گردد [۴۵]. از جمله چالش‌های کربن‌های فعال می‌توان به نامنظم بودن حفرات اشاره کرد.

کربن فعال<sup>۱</sup> (AC) یک جاذب پرکاربرد و محبوب برای حذف فلزات سنگین از پساب، به دلیل مساحت سطح بالاتر و تمایل بیشتر آن به فلزات سنگین است. اشکال مختلف AC که شامل کربن فعال دانه‌ای (گرانول)<sup>۲</sup> (GAC)، کربن فعال پودری<sup>۳</sup> (PAC) و کربن فعال حاصل از زغال چوب<sup>۴</sup> (ACC) در تصفیه آب استفاده شده است. کربن فعال معمولاً برای تصفیه آلاینده‌های آلی تولید می‌شود اما می‌تواند برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب نیز مورد استفاده قرار گیرد. کربن‌های فعال تولید شده به دو نوع تقسیم می‌شوند که شامل جاذب‌های نوع H و L می‌باشند [۴۶]. اگر کربن در دمای بالا فعال شود و یون‌های  $H^+$  را حذف کند، آنگاه این نوع از ماده، نوع AC H نامیده می‌شود. مثال‌های موجود برای کربن‌های فعال شده نوع H عبارتند از کربن گرد زغال و کربن مبتنی بر پیوسته نارگیل (فیلترسورب ۲۰۰ و فیلترسورب ۴۰۰). اگر کربن در دمای پایین اکسید شود و  $OH^-$  را حذف کند، آنگاه این نوع ماده AC نوع L نامیده می‌شود. از GAC عمدتاً در هر دو حالت عملیاتی پیوسته و ستونی برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب استفاده می‌شود [۴۷]. گاهی اوقات، PAC اعمال می‌شود [۴۸]. خواص سطحی مهم AC مانند مساحت سطح، گروه‌های عاملی، بار سطحی، اندازه و تخلخل (میکروحفره و مزوحفره) دلیل اصلی حذف فلزات سنگین از منابع آبی هستند. از نظر اقتصادی، استفاده از AC برای تصفیه فاضلاب تجاری یا صنعتی امکان پذیر است. ضایعات حاصل از فعالیت کشاورزی که به مقدار زیادی در دسترس هستند می‌توانند به عنوان یک ماده مؤثر برای AC به منظور تصفیه آب و فاضلاب آلوده به فلزات سنگین عمل کنند. این روش تصفیه به عنوان مواد کم هزینه و مؤثر برای حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب پدیدار شده است. مزیت این مواد نسبت به مواد معمولی شامل هزینه پایین، بازده بالاتر، ظرفیت جذب بالاتر، عملکرد آسان، عدم تولید لجن، عدم نیاز به مواد

<sup>1</sup> Activated carbon

<sup>2</sup> Granular activated carbon

<sup>3</sup> Powdered activated carbon

<sup>4</sup> Activated carbon of charcoal

مغذی اضافی، امکان احیاء و بازیابی فلزات متصل از جاذب مصرف شده می‌باشد [۴۷]. کربن فعال به فرم‌های مختلف پودری، گرانولی و قرصی استفاده می‌شود (شکل ۶-۱).



شکل (۶-۱) فرم‌های مختلف کربن فعال [۴۷].

### ۱-۱۳-۲- زئولیت‌ها

استفاده از زئولیت‌ها به هزاران سال قبل برمی‌گردد و تاریخچه مکتوب زئولیت‌ها از سال ۱۷۵۶ زمانی که کرونستد<sup>۱</sup> معدن شناس سوئدی اولین زئولیت را کشف کرد، شروع می‌شود. او در بررسی‌های خود متوجه شد که گروهی از مواد معدنی که آلومینو سیلیکات‌های هیدراته عناصر قلیایی و قلیایی خاکی بوده در هنگام حرارت دادن، بخار آب آزاد کرده و جوشان به نظر می‌رسند. لذا آن‌ها را زئولیت که از دو کلمه زئو<sup>۲</sup> به معنی جوشان و لیتوس<sup>۳</sup> به معنی سنگ تشکیل شده است [۴۹-۵۱]. زئولیت‌های طبیعی تقریباً به مدت ۲۵۰ سال است که به عنوان زئولیت‌های طبیعی شناخته می‌شوند اما این زئولیت‌ها از ارزش محدودی برخوردارند زیرا:

۱- معمولاً حاوی فازهای ناخالص هستند.

۲- ترکیب شیمیایی آن‌ها برای کاربردهای کاتالیستی مناسب نمی‌باشد.

<sup>1</sup> Cronstedt

<sup>2</sup> Zeo

<sup>3</sup> Lithos

۳- ترکیب شیمیایی آن‌ها در محل‌های مختلف متفاوت است.

تنها با ورود زئولیت‌های سنتزی در سال ۱۹۴۸ تا ۱۹۵۵ بود که این طبقه از مواد متخلخل نقش مهمی را به عنوان کاتالیست و جاذب ایفا نمودند. تحول تاریخ مهم در این زمینه کاربرد فوژاسیت<sup>۱</sup> سنتزی (زئولیت X و Y) در مقیاس صنعتی در کراکینگ کاتالیتیکی سیال<sup>۲</sup> (FCC) مواد سنگین نفتی یعنی یکی از مهمترین فرایندهای شیمیایی جهان در سال ۱۹۶۲ بود. کاتالیست‌های زئولیتی جدید نه تنها چندین برابر فعال‌تر از کاتالیست‌های سیلیکا - آلومینای متخلخل پیشین بودند بلکه افزایش زیادی در بازده تولید بنزین یعنی با ارزش‌ترین محصول از واحدهای FCC را نشان دادند.

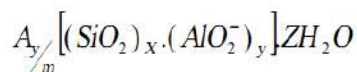
زئولیت‌ها خانواده‌ای از مواد آلومینوسیلیکات بلورین هستند و به وسیله ساختارهای شبکه و قفس و داشتن پایداری حرارتی بالا و ظرفیت تبادل یونی بزرگ محدود می‌شوند. اگرچه به اقتباس برگشت پذیری زئولیت‌ها برای خالص‌سازی گازها پدیده‌ای است که به خوبی شناخته شده است اما زئولیت‌ها دارای اندازه حفرات محدود هستند که جزء معایب زئولیت‌ها به شمار می‌رود.

### ۱-۱۳-۲-۱- ساختار زئولیت‌ها

واحدهای اولیه زئولیت‌ها چهار وجهی‌های  $SiO_4$  و  $AlO_4$  هستند. چهار وجهی‌های مجاور از ناحیه گوشه‌ها از طریق یک اتم اکسیژن مشترک به هم متصلند و این یک ماکرومولکول معدنی با ساختار سه بعدی ایجاد می‌کند. بنابراین فرمول خالص چهاروجهی‌ها  $SiO_2$  و  $AlO_2^-$  می‌باشد و در هر چهار وجهی که آلومینیوم در مرکز آن است یک بار منفی باقی می‌ماند. شبکه زئولیت‌ها حاوی کانال‌ها، تقاطع کانال‌ها و یا قفس‌ها به ابعاد ۰٫۲ تا ۱ نانومتر می‌باشد. درون این حفره‌ها مولکول‌های آب و کاتیون‌های کوچک که بار منفی شبکه را جبران می‌کنند، قرار دارند. ترکیب شیمیایی یک زئولیت را می‌توان با فرمول زیر نشان داد.

<sup>1</sup> Faujasite

<sup>2</sup> Fluid catalytic cracking



معادله (۱-۱)

که A یک کاتیون با بار m، (x+y) تعداد چهار وجهی به ازای هر سلول واحد و x/y نسبت سیلیسیم به آلومینیوم (به طور ساده Si/Al) می باشد. بر اساس قانون لوونشتین<sup>۱</sup> دو چهار وجهی مجاور نمی توانند حاوی آلومینیوم باشند یعنی پل های Al-O-Al ممنوع می باشند یا  $n_{Si}/n_{Al} \geq 1$  است.

آلومینیوم و سیلیسیم در زئولیت های آلومینو سیلیکاتی به نام اتم های T شناخته می شوند. شکل (۷-۱) ساختار چهار زئولیت مختلف را همراه با سیستم های حفره و ابعاد منافذ مربوطه را نشان می دهد. اتم های T در رئوس قرار گرفته و خطوط متصل کننده آنها نشان دهنده پیوندهای T-O-T می باشند. برای مثال اگر ۲۴ وجهی به یکدیگر متصل شوند، همانطور که در قسمت بالای شکل (۷-۱) نشان داده شده هشت وجهی سه بعدی که به عنوان یک واحد سودالیت یا قفس  $\beta$  شناخته می شود، حاصل می گردد. این یک واحد سازنده ثانویه مهمی می باشد که از آن ساختارهای زئولیتی مختلفی مشتق می شود. اگر واحدهای سودالیت<sup>۲</sup> از طریق صفحات شش وجهی به هم متصل شود، همانطور که در شکل (۷-۱) نشان داده شده است، ساختار فوژاسیت حاصل می گردد. این با ساختار زئولیت های سنتزی X ( $n_{Si}/n_{Al} \leq 1/5$ ) و Y ( $n_{Si}/n_{Al} > 1/5$ ) یکسان می باشد. سیستم حفره زئولیت Y نسبتاً فراخ بوده و شامل قفس های کروی است که به نام ابر قفس<sup>۳</sup> شناخته شده و با قطر ۱٫۳ نانومتر از طریق پنجره ها با قطر ۰٫۷۴ نانومتر به چهار قفس مجاور متصل می باشد که از ۱۲ چهاروجهی TO<sub>4</sub> تشکیل شده اند. بنابراین زئولیت Y در دسته زئولیت های دارای سیستم های سه بعدی با حفره ۱۲ عضوی طبقه بندی می شود. مثالی از یک زئولیت با حفره هایی با حلقه های ۱۲ عضوی یک بعدی ZSM-12 (شکل ۷-۱،

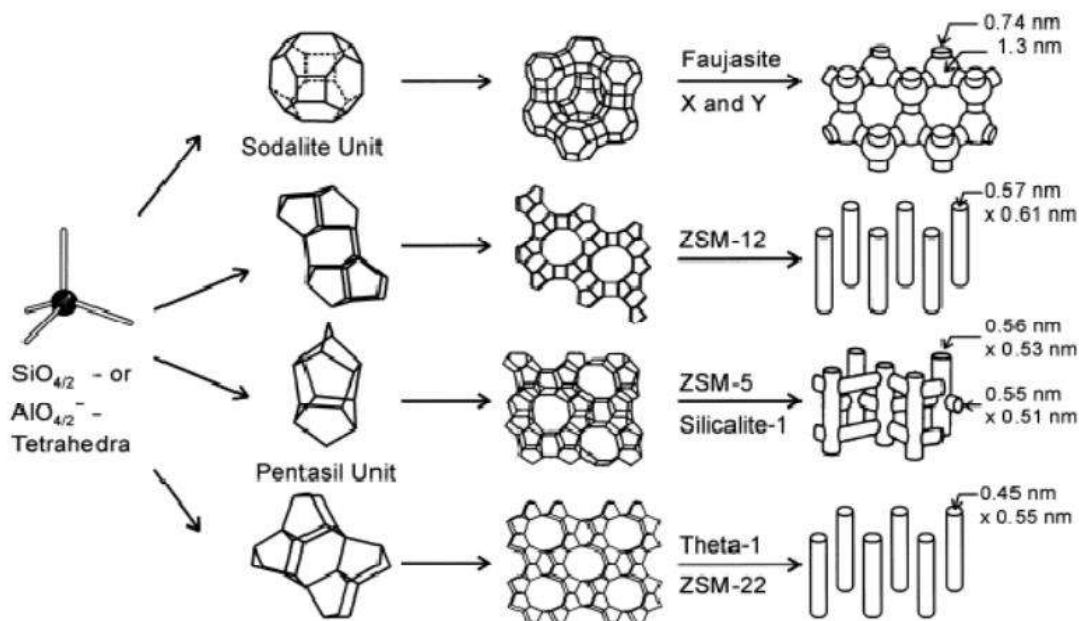
<sup>1</sup> Lowenstein

<sup>2</sup> Sodalite

<sup>3</sup> Supercage



خط ۲) می باشد. حفره های آن کمی بیضی شکل با ابعاد  $0.57 \times 0.61 \text{ nm}$  می باشد. زئولیت ZSM-5 (شکل ۷-۱)،  
خط ۳) و همه سیلیکات های آن مشابه سیلیکالیت<sup>۱</sup> - ۱ از واحد پنتاسیل<sup>۲</sup> ساخته شده اند.



شکل (۷-۱) ساختار چهار نوع زئولیت از بالا به پایین ( فوژاسیت یا زئولیت X و Y؛ ZSM- 12؛ زئولیت ZSM- 5 یا سیلیکالیت -  
۱؛ زئولیت تتا-۱ یا ZSM- 22) و سیستم های ریز حفره آن ها [۵۲].

ZSM- 5 حاوی سیستم های متقاطع از حفره های با حلقه ۱۰ عضوی می باشند که یکی مستقیم و دیگری سینوسی است. چندین زئولیت دیگر با حفره های تک بعدی و حلقه های چند عضوی وجود دارند. یکی از آن ها زئولیت تتا<sup>۳</sup>- ۱ است که با ZSM- 22 هم ساختار می باشد (شکل ۷-۱ خط پایین). از جمله ویژگی های منحصر به فرد زئولیت ها در مقایسه با بیشتر کاتالیست های جامد یا نگهدارنده کاتالیست ها عبارتند از: (۱) حفره های یکنواخت آن ها (۲) قطر حفره در حد ابعاد مولکولی.

<sup>1</sup> Silicalite

<sup>2</sup> Pentasil

<sup>3</sup> Theta

بر اساس طبقه بندی آیوپاک ماده حفره دار بصورت زیر تقسیم بندی شده اند:

$$\text{ریز حفره‌ها}^1 \quad 2 \text{ nm} \geq dp$$

$$\text{میان حفره‌ها}^2 \quad 2 \text{ nm} < dp \leq 50 \text{ nm}$$

$$\text{درشت حفره‌ها}^3 \quad dp > 50 \text{ nm}$$

که  $dp$  قطر حفره می باشد بر این اساس زئولیت ها مواد ریز حفره هستند.

بیشتر جامدات متخلخل گستره حفره‌ای تقریباً از ۱۰ نانومتر به بالا دارند و گاهی اوقات گستره حفره‌ها وسیع می باشد.

تنظیم دقیق<sup>۵</sup> و دستکاری<sup>۶</sup> اندازه حفره زئولیت ها از طریق تکنیک‌های اصلاح بعد از سنتز امکان پذیر می باشد و برای آن نام مهندسی اندازه حفره<sup>۷</sup> در نظر گرفته شده است.

در زمره این روش‌ها تعویض یون و ترسیب بخار شیمیایی<sup>۸</sup> می باشد. از سیلان‌ها و ارگانوسیلان‌ها مانند تترا متوکسی سیلان یا تترا اتوکسی سیلان در روش ترسیب بخار شیمیایی استفاده شده است [۵۲].

### ۱-۱۴- جذب سطحی به روش پیوسته

روش پیوسته با ستون بستر ثابت تکنیک بسیار آسان و ارزان است و برای مقادیر بالای پساب که بار آلودگی زیادی دارند، استفاده می شود. هم چنین، به دلیل اینکه جذب شونده در سیستم ستون بستر ثابت به طور مداوم با یک مقدار معین از جاذب در تماس است، در صورتی که شرایط عملیات از جمله جریان ورودی تغییر نکند نتایج

<sup>1</sup> Micropore

<sup>2</sup> Mesopore

<sup>3</sup> Macropore

<sup>4</sup> Pore diameter

<sup>5</sup> Fine tuning

<sup>6</sup> Tailoring

<sup>7</sup> Pore size engineering

<sup>8</sup> Chemical vapor deposition

تکرارپذیر خواهد داشت. از طرف دیگر، با استفاده از ستون‌های بستر ثابت می‌توان حجم قابل توجهی مایعات را در زمان‌های کاری کوتاه تصفیه کرد. جاذب در این فرایند به صورت گرانولی استفاده می‌شود و نسبت به روش ناپیوسته امکان تصفیه حجم زیاد آب در فضای کوچک‌تری را فراهم می‌کند و نیازی به عملیات جداسازی اضافی نیست اما فرایند جذب نسبت به روش ناپیوسته پیچیده‌تر می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که ستون بستر ثابت نسبت به سایر روش‌ها برای از بین بردن آلاینده‌های مختلف از آب و فاضلاب مصنوعی و همچنین آب و فاضلاب واقعی مناسب‌تر، ارزان‌تر و از لحاظ صنعتی امکان‌پذیرتر است. این تکنیک به طور گسترده‌ای برای کاربردهای صنعتی علی‌الخصوص تصفیه آب استفاده می‌شود [۵۳].

جاذب‌های بستر ثابت برای تصفیه آب آشامیدنی یا تصفیه فاضلاب مانند فیلترهای شنی ساخته می‌شوند. ستون‌های جذبی می‌توانند به صورت تحت فشار و بسته و یا فیلتر گرانولی باز با سطح مقطع دایره‌ای یا مستطیلی شکل طراحی شوند. فیلترها معمولاً از استیل مقاوم در برابر خوردگی (استیل ضدزنگ یا فولاد پوشیده شده با پلیمر) یا بتن ساخته می‌شوند. از آنجایی که با گذر زمان تجمع ذرات در لایه ماسه و افت فشار رخ می‌دهد، شستشوی معکوس در زمان‌های معینی ضروری است. برای جلوگیری از اختلاط بیش از حد شن و ماسه و جاذب، شستشوی برعکس باید با دقت انجام شود. در مورد آب‌های خام و دارای کدورت بالا، توصیه می‌شود قبل از تغذیه آب به جاذب، فیلتراسیون ماسه‌ای اعمال شود. برای ترکیب فیلتر ماسه و جاذب از ستون‌های جداگانه‌ای برای هر مرحله و همچنین فیلترهای دو بستری استفاده می‌شود.

پیش شرط اساسی برای طراحی ست‌آپ ستون بستر ثابت آگاهی از رفتار شکست (BT)<sup>۱</sup> ترکیباتی است که باید حذف شوند. شکست در ستون بستر ثابت به فرایندی می‌گویند که جاذب از جذب‌شونده تقریباً اشباع شده و دیگر جذبی در ستون صورت نمی‌گیرد.

<sup>1</sup> Breakthrough

انتخاب صحیح نوع فرایند جذب ضروری است، زیرا مستقیماً بر هزینه‌های تصفیه آب، حجم آب تصفیه شده، منطقه جغرافیایی مورد نیاز، تجهیزات تصفیه خانه و زمان مورد نیاز برای تصفیه آب تأثیر می‌گذارد. مطمئناً، جذب ناپیوسته حالت اصلی مورد استفاده برای تصفیه مقادیر کم آب گزارش شده در منابع است. در این حالت عملیاتی، جاذب در مخزن حاوی آب آلوده قرار می‌گیرد. این مخلوط تا رسیدن به تعادل یا نزدیکی به ظرفیت تعادل همزده می‌شود. سپس جداسازی جامد مایع توسط فیلتراسیون یا سانتریفیوژ انجام می‌شود. در پایان عملیات، یک فاز جامد (جاذب اشباع از آلاینده) و یک فاز مایع (آب تصفیه شده) خواهیم داشت. این حالت عملیاتی در مقیاس آزمایشگاهی برای بهینه‌سازی پارامترهای جذب مانند pH، دوز جاذب، زمان تماس، زمان تعادل، غلظت آلاینده و سایر موارد مفید است. با این حال برای تصفیه حجم زیاد آب کارآمد نیست، زیرا حجم زیاد به منطقه فیزیکی بیشتر و عملیات اضافی برای جداسازی جامد-مایع نیاز دارد [۵۷-۵۳].

در مراجع حالت عملکرد بستر ثابت عمده‌ترین روش تصفیه در مقیاس بزرگ گزارش شده است. در این حالت، جاذب در یک ستون بسته‌بندی می‌شود و آب آلوده به درون آن پمپ می‌شود. این عملیات تا زمان اشباع ستون انجام می‌شود، جایی که غلظت‌های آلاینده ورودی و خروجی یکسان هستند. غلظت آلاینده در حین آزمایش در خروجی ستون کنترل می‌شود. با استفاده از این داده‌ها می‌توان منحنی BT را ایجاد کرد، که به نوبه خود اجازه می‌دهد از طریق آن مقیاس فرایند جذب را گسترش داد.

## فصل دوم

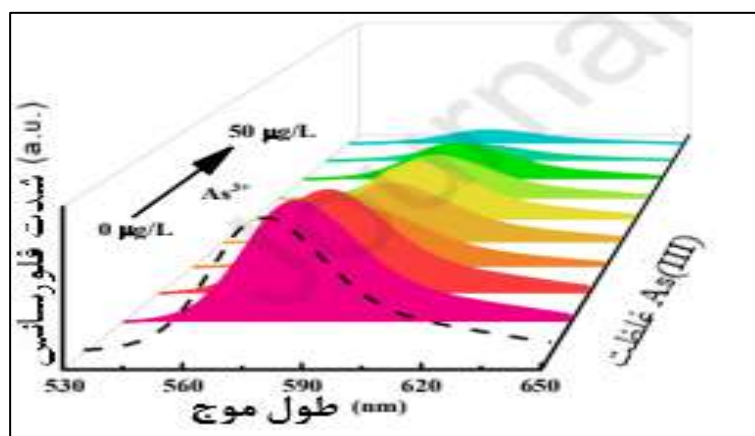
### مروری بر منابع

## ۲-۱- مقدمه

در سال‌های اخیر از نقاط کوانتومی به طور گسترده در شناسایی فلزات سنگین استفاده شده است. همچنین، از تکنیک جذب سطحی برای حذف طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های آلی و معدنی از محیط آبی استفاده می‌گردد. در این فصل به بررسی تحقیقات پیشین شناسایی و حذف فلزات سنگین شامل آرسنیک و کادمیوم از محیط آبی پرداخته شده است.

## ۲-۲- مروری بر منابع شناسایی آرسنیک و کادمیوم با استفاده از نقاط کوانتومی

ژیانگ<sup>۱</sup> و همکاران [۵۸] در سال ۲۰۲۳ نقاط کوانتومی کربن با نشر زرد رنگ سنتز کردند. این نقاط کوانتومی از پیش ماده‌های سدیم سیترات و رودامین B در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۸ ساعت با روش هیدروترمال تهیه شدند و برای خالص‌سازی این نقاط کوانتومی از کروماتوگرافی لایه نازک و ستون کروماتوگرافی استفاده شد. آرسنیک با این حسگر و روش فلورسانس شناسایی و تعیین غلظت شد که دو گستره‌ی متفاوت خطی برای تعیین غلظت مشاهده گردید. گستره‌ی اول بین ۵-۰ ppb و گستره‌ی دوم بین ۵۰-۱۰ ppb مشاهده و مقدار حد تشخیص ۰٫۷۵ ppb و ۵ ppb محاسبه شد. زمان پاسخ‌دهی این حسگر ۲ دقیقه اندازه‌گیری شد.



شکل (۱-۲) طیف فلورسانس نقاط کوانتومی با نشر زرد در حضور غلظت‌های متفاوت آرسنیک [۵۸].

<sup>1</sup> Jiang

برای شناسایی آرسنیک با این حسگر بر اساس جذب فرابنفش گستره‌ی خطی بین ۵۰-۰ ppb مشاهده و حد تشخیص ۳۰۳ ppb محاسبه گردید. با افزوده شدن آرسنیک به محیط حسگر، فلورسانس زرد این حسگر خاموش شد. مکانسیم خاموشی در این فرایند حسگری از نوع خاموشی استاتیک بود که برای تعیین مکانسیم خاموشی داده‌های حاصل از فلوریمتری مورد بررسی قرار گرفت. به دلیل اینکه هیچ همپوشانی بین طیف تحریک این نقاط کوانتومی کربن و جذب آرسنیک (III) وجود نداشت، پس مکانسیم شناسایی نمی‌توانست از نوع IFE باشد. از طرفی چون هیچ تغییری در زوال در طول عمر فلورسانس در حضور و عدم حضور آرسنیک (III) وجود نداشت، بنابراین مکانسیم نمی‌توانست از نوع خاموشی دینامیک، PET و FRET باشد.

چوپرا<sup>۱</sup> و همکاران [۵۹] در سال ۲۰۲۱ با استفاده از نقاط کوانتومی کربن سنتز شده از پالپ لیمو و آلاینده شده با یون مس (II) به صورت رنگ سنجی برای شناسایی یون آرسنیک (V) و هیستیدین اقدام کردند. نقاط کوانتومی کربن از پالپ لیمو با روش پیرولیز در آون با جریان هوای داغ و دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه سنتز شدند و سپس مقدار مشخص از نقاط کوانتومی کربن به مدت ۲۰ دقیقه با حضور یون مس (II) تحت دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. نقاط کوانتومی کربن پس از خالص سازی برای شناسایی مورد استفاده قرار گرفتند. این نقاط کوانتومی کربن دارای اندازه ۶ نانومتر بودند و گستره خطی برای شناسایی آرسنیک بین ۱۰۰۰-۱۰ ppb و حد تشخیص ۱۸ ppb محاسبه شد.

گروه تحقیقاتی دکتر انبیاء [۶۰] در سال ۲۰۲۱ با استفاده از کوانتوم دات سرب سولفید و متیونین در نقش عامل پوششی به شناسایی یون As(III) پرداختند. آلودگی آرسنیک آب‌های شرب و زیرزمینی در حال تبدیل شدن به یک تهدید جدی در سراسر جهان برای سیستم‌های اکولوژیکی و سلامت انسان است. آرسنیک As (III) و As(V) دو شکل اصلی این یون هستند. حالت گونه‌ی آرسنیک در آب‌های آلوده، بیشتر به شکل As (III) است. حدود ۶۰ تا ۷۰ برابر سمی‌تر و درمان آن سخت‌تر از As(V) است. گونه آرسنیک به دلیل توانایی واکنش با آنزیم‌های مختلف و پروتئین‌ها در انسان و حیوان، به ویژه از طریق گروه‌های تیول منجر به یک تعدادی

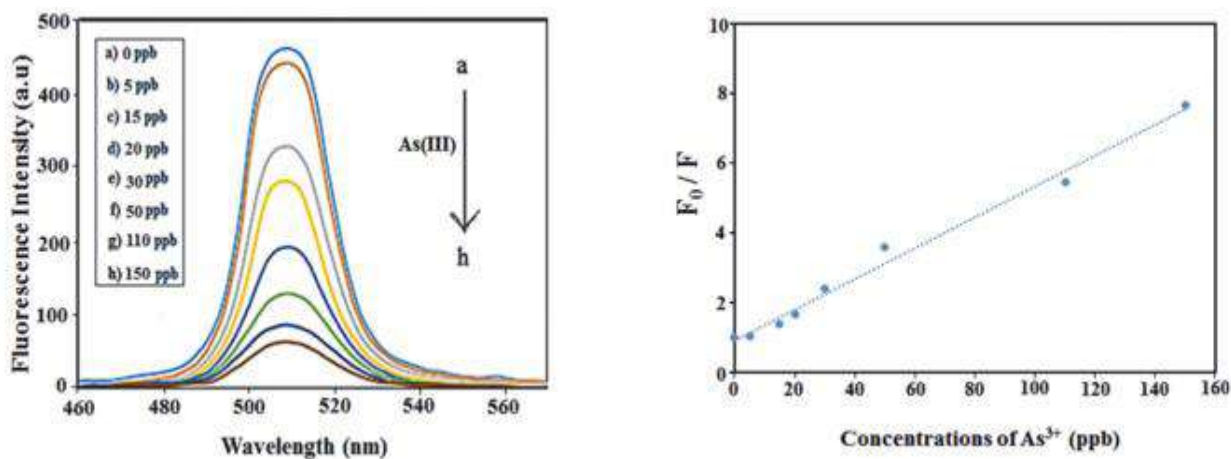
<sup>1</sup> Chopra

از بیماری‌ها مانند آسیب پوست، مشکلات سیستم گردش خون و مرگ، در موارد شدید گردد. بدلیل سمیت شدید، حداکثر سطح مجاز ایمن آرسنیک کل در آب آشامیدنی توسط سازمان بهداشت جهانی ۱۰ ppb تعیین شده است. این کوانتوم دات عملکرد خوبی در تشخیص یون آرسنیک (III) از خود نشان داد. برای سنتز این کوانتوم دات از ال-متیونین (Meth) یکی از اسیدهای آمینه حاوی گوگرد است و تقریباً همیشه در داخل پروتئین‌ها یافت می‌شود، استفاده کردند. ال-متیونین خود شامل چندین گروه واکنشی (به عنوان مثال:  $-NH_2$ ،  $-SCH_3$  و  $-COOH$ ) است که می‌توانند به عنوان اهداکنندگان الکترون برای کیلاسیون مؤثر با یون‌های فلزی باشد. سرب سولفید کوانتوم دات‌های پوشیده شده با ال-متیونین پراکندگی خوبی را در آب از خود نشان داده و این کوانتوم دات بازده کوانتومی فلورسانس قوی (۱۷٫۳ درصد) از خود نشان داد. این حسگر یک حسگر حساس و انتخابی از نوع فلورسنت "خاموش" و این پروب برای نظارت بر یون‌های (III) As در نمونه‌های آبی مناسب است. برای سنتز این کوانتوم دات در مرحله اول ابتدا در مرحله اول سرب استات تری هیدرات (۰٫۱۸۹ گرم) در آب دیونیزه (۱۰ میلی لیتر) حل شد و در یک فلاسک سه گردنی، به وسیله حباب‌های نیتروژن به مدت ۳۰ دقیقه اکسیژن زدایی شد. پس از آن، ۵ میلی لیتر متیونین با غلظت ۰٫۴۴ مولار که عامل پوشاننده است در حین هم‌زدن اضافه شد و بلافاصله pH با استفاده از محلول سود ۱ مولار بر روی ۸ تنظیم شد. ۲ میلی لیتر از محلول سولفید سدیم ۰٫۱۵ مولار با یک سرنگ و به صورت قطره‌ای به محلول با هم زدن مداوم اضافه شد. محلول فوراً از سفید به قهوه‌ای تبدیل گردید که تشکیل کوانتوم دات سرب سولفید پوشیده شده با متیونین را تأیید می‌کند و سپس عملیات رفلاکس و رسوبدهی انجام و در نهایت خاص سازی با متانول صورت گرفت. مورفولوژی PbS QD با پوشش متیونین با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد بررسی قرار گرفت که کوانتوم دات‌های سنتز شده تقریباً کروی با تک پراکندگی خوب و قطر میانگین کوانتوم دات پوشش داده شده با متیونین  $7.9 \pm 1$  نانومتر تخمین زده شد. در بررسی این کوانتوم دات سنتزی با طیف سنجی مادون قرمز یک پیک وسیع در  $3100 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3500$  مربوط به اثرات ترکیبی ارتعاشات کششی گروه‌های OH- و NH- مربوط است و ارتعاش کششی گروه C-S مربوط به متیونین در  $1396 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر گردید. ارتعاش کششی متقارن گروه COO- در  $1580 \text{ cm}^{-1}$



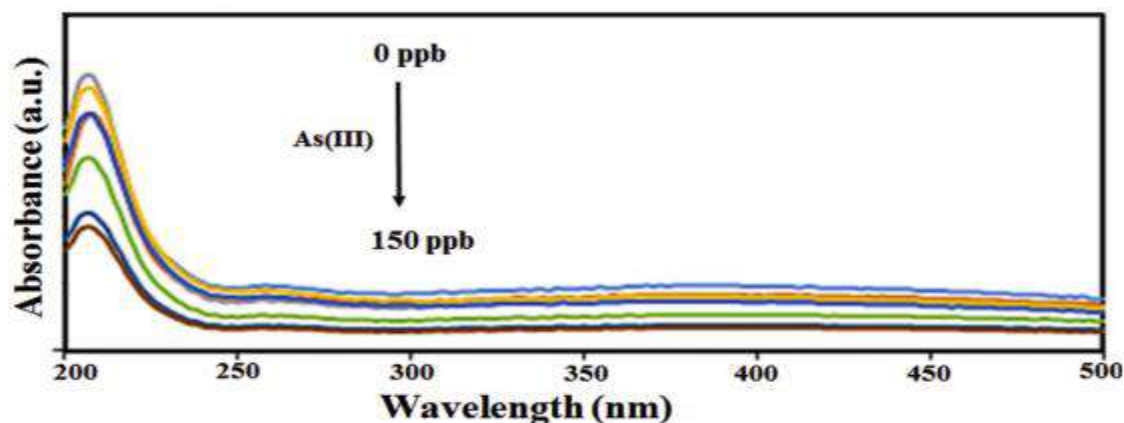
و کششی مربوط به گروه C-S در  $690\text{ cm}^{-1}$  و کششی C-H در  $2900\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی نامتقارن مربوط به گروه‌های  $\text{NH}_2$  و C-N به ترتیب  $1726\text{ cm}^{-1}$  و  $1120\text{ cm}^{-1}$  که به گروه‌های عاملی در سطح نسبت داده می‌شوند. در طیف به دست آمده از طیف سنجی مادون قرمز مشاهده شد که ارتعاشات مربوط به گروه CO که مربوط به رزونانس گروه کریوکسیلات است در  $1590\text{ cm}^{-1}$  دیده شد و همچنین فرکانس کششی Pb-S در  $877\text{ cm}^{-1}$  آشکار شد.

طیف نشر فلورسانس این کوانتوم دات دارای یک پیک متقارن و باریک است. حداکثر نشر در  $510$  نانومتر با طول موج تحریک در  $360$  نانومتر دیده شد. طیف جذب UV-Vis یک پیک جذب واضح با حداکثر جذب در  $210$  نانومتر را ارائه می‌دهد. افزایش غلظت یون آرسنیک (III)، فلورسانس PbS QDs با پوشش متیونین به وضوح کاهش یافت و یک رابطه خطی (ضریب همبستگی =  $0.989$ ) ارائه داد. رنج خطی شناسایی این کوانتوم دات برای شناسایی یون آرسنیک در محدوده غلظت  $5-150$  ppb دیده شد و حد تشخیص برای شناسایی یون آرسنیک (III)  $3.7$  ppb محاسبه گردید [۶۰].



شکل (۲-۲) طیف فلورسانس مربوط به PdS QD با پوشش متیونین در حضور یون آرسنیک (III) در غلظت‌های مختلف و

محدوده پاسخ خطی PdS QD با پوشش متیونین به یون آرسنیک (III) [۶۰].



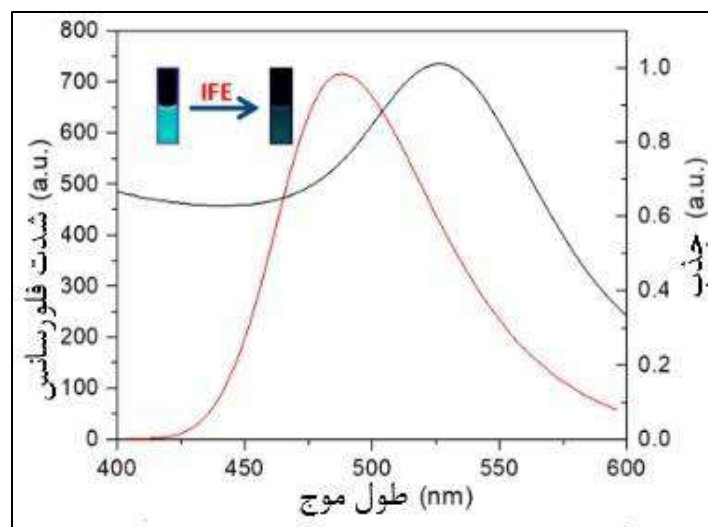
شکل (۳-۲) طیف جذب UV-VIS مربوط به PdS QD با پوشش متیونین در غلظت‌های مختلف یون آرسنیک (III) [۶۰].

سرب سولفید کوانتوم‌دات‌های پوشیده شده با متیونین که با سنتز ساده یک مرحله تهیه شدند می‌توانند در محیط‌ها آبی و به عنوان حسگر برای تشخیص فلورسانس As (III) عملکرد خوب و مناسب داشته باشند.

لی<sup>۱</sup> و همکاران [۶۱] در سال ۲۰۲۰ حسگری مبتنی بر نقاط کوانتومی کربن آلیپده شده با نیتروژن (NCD) و نانوساختارهای طلای اصلاح شده با اسید تری تیوسیانونوریک (TMT-Au NPs) برای شناسایی آرسنیک (III) طراحی کردند. این نقاط کوانتومی کربن آلیپده شده با نیتروژن از ۱ و ۳- فنیلین دی آمین در ۲۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۸ ساعت سنتز شدند و پیک نشر این نقاط کوانتومی در ۴۸۰ نانومتر دیده شد. پس از اضافه شدن نانوذرات طلا به محیط، خاموشی شدیدی در فلورسانس دیده شد که دلیل این امر به خاطر اثر فیلتر داخلی<sup>۲</sup> (IFE) است که از جذب قوی نانوذرات پوشش داده شده با تیوسیانونوریک ناشی می‌شود زیرا جذب پیک جذب نانوذرات طلا و پیک نشر نقاط کوانتومی کربن در یک ناحیه قرار دارد (شکل (۴-۲)).

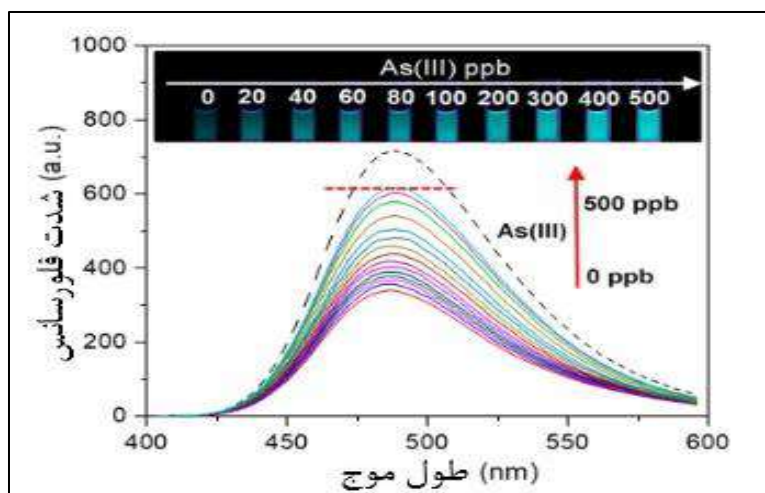
<sup>1</sup> Li

<sup>2</sup> Inner-filter effect



شکل (۲-۴) طیف جذب نانوذرات ذرات پوشش داده شده (مشکی) نشر نقاط کوانتومی کربن (قرمز) [۶۱].

از این حسگر برای شناسایی آرسنیک هم به صورت رنگ‌سنجی و در حالت فلورسانس می‌توان استفاده کرد. رزونانس گونه آرسنیک با با گروه های تیول موجود در سطح TMT-Au NPs باعث کلوخه شدن گروه‌های TMT-Au NPs امکان رنگ‌سنجی براساس رزونانس پلاسمون سطحی موضعی فراهم می‌گردد. از طرفی در حین کلوخه شدن نانو ذرات طلای پوشش داده شده با گروه تیول به وسیله آرسنیک فلورسانس نقاط کوانتومی کربن بازیابی می‌گردد و امکان شناسایی و غلظت سنجی آرسنیک فراهم می‌شود. زمان پاسخی دهی این حسگر در تشخیص آرسنیک ۳ دقیقه اندازه‌گیری شد. این حسگر برای شناسایی آرسنیک در حالت رنگ‌سنجی گستره خطی بین ۰.۸۶ ppb و ۱۰۰-۵۰ ppb حد تشخیص ۰.۶۶ ppb و در حالت فلورسانس گستره خطی ۱۰۰-۵ ppb و حد تشخیص ۰.۸۶ ppb را نشان داد. تصویر مربوط به طیف فلورسانس این حسگر در حضور آرسنیک (III) در شکل (۲-۵) مشاهده می‌شود.



شکل (۲-۵) طیف فلورسانس حسگر NCD اصلاح شده با TMT-Au NPs در حضور مقادیر مختلف از فلز آرسنیک [۶۱].

ژانگ<sup>۱</sup> و همکاران [۶۲] در سال ۲۰۱۹ نقاط کربن آلییده شده با نیتروژن و سریم را سنتز کردند. نقاط کربن سنتز شده دارای حداکثر طول موج تحریک در ۳۴۰ نانومتر و حداکثر طول موج نشر در ۴۴۱ نانومتر بودند. با افزودن آپتامر<sup>۲</sup> اسید نوکلئیک (آپتامرها توالی‌های کوتاه تک رشته‌ای اسید نوکلئیکی DNA یا RNA یا پپتیدی با ساختار سه بعدی ویژه‌ای هستند که قادرند با عملکرد اختصاصی و تمایل بالایی به اهداف خود متصل شوند) به نقاط کوانتومی کربن، فلورسانس به دلیل برهمکنش الکتروستاتیک خاموش می‌شود و با افزودن یون آرسنیک به محلول، آرسنیک به آپتامر متصل شده و نقاط کوانتومی کربن آزاد می‌گردند. در نتیجه فلورسانس نقاط کربن بازسازی می‌گردد. در هنگام اضافه شدن آرسنیک سیگنال رزونانس پراکندگی رایلی (اندازه‌گیری در ۳۴۰ نانومتر) کاهش می‌یابد. در این کار با استفاده از سنجش دو حالت، گستره خطی برای شناسایی آرسنیک (III) بین ۵٫۸-۵٫۵  $\mu\text{g/L}$  و حد تشخیص ۰٫۲  $\mu\text{g/L}$  است. برای سنتز نقاط کوانتومی کربن آلییده شده با نیتروژن و سریم از سیتریک اسید و اوره با مقدار مشخص از سریم نیتريد استفاده گردید. سنتز به مدت ۳٫۵ دقیقه در یک اجاق ماکروبوو با توان ۸۰۰ W انجام شد و ماده حاصل جامد زرد بود که برای خالص سازی از کیسه دیالیز استفاده

<sup>1</sup> Zhang

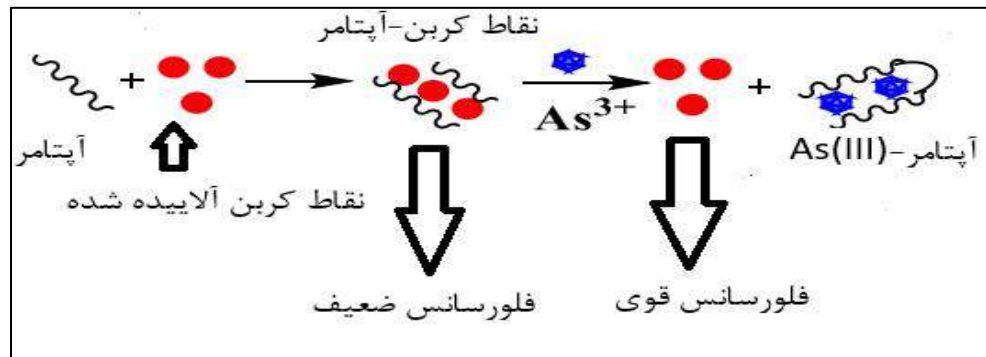
<sup>2</sup> Aptamer

گردید. در بافر دی سدیم هیدروژن فسفات - سیتریک اسید با  $\text{pH} = 7$  نقاط کربنی سنتز شده دارای یک فلورسانس قوی هستند. با جذب سطحی شدن آپتامر در سطح نقاط کربنی و تشکیل زوج نقاط کربن- آپتامر سیگنال فلورسانس نقاط کربن کاهش و میزان سیگنال رزنانس پراکندگی رایلی افزایش می‌یابد. آپتامر استفاده شده دارای توالی زیر هستند :

ATG CAA ACC CTTAAG AAA GTG GTC GTC CAA AAA ACC ATT G

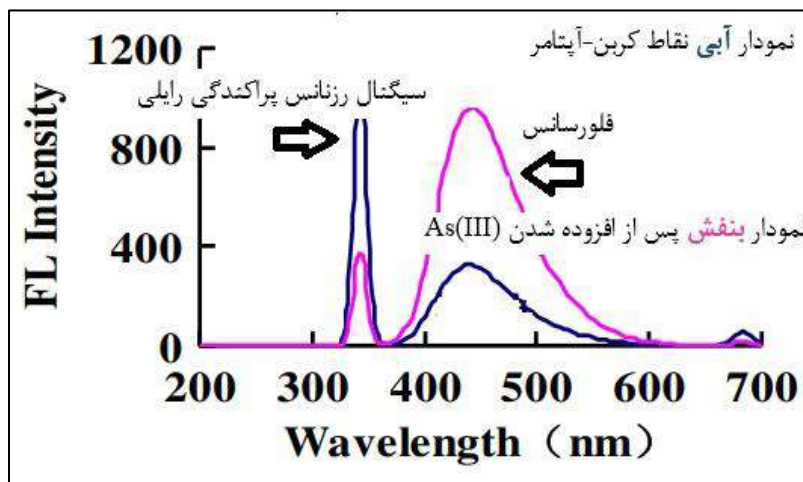
شکل (۶-۲) شماره سریال آپتامر مورد استفاده قرار گرفته برای شناسایی آرسنیک [۶۲].

هنگامی که یون هدف یعنی  $\text{As(III)}$  به محیط اضافه می‌گردد میزان فلورسانس نقاط کوانتومی افزایش و میزان سیگنال رزنانس پراکندگی رایلی کاهش می‌یابد [۴۵].



شکل (۷-۲) شماتیک مراحل و انجام کار [۶۲].

همه سیگنال‌ها با غلظت آرسنیک رابطه‌ی خطی دارند. با استفاده از طول موج برانگیخته بهینه، سیگنال‌های حالت دوگانه به سادگی ثبت می‌شود. این روش جدید با سیگنال دوحالته برای آنالیز آرسنیک توانست با گزینش پذیری بالا با استفاده از نقاط کربن آلاینده شده با سریم و نیتروژن به خوبی عمل کند.



شکل (۸-۲) نمودار فلورسانس و سیگنال رزونانس پراکندگی رابلی مربوط به نقاط کربنی آلییده شده قبل و بعد از اضافه کردن  $As(III)$  [۶۲].

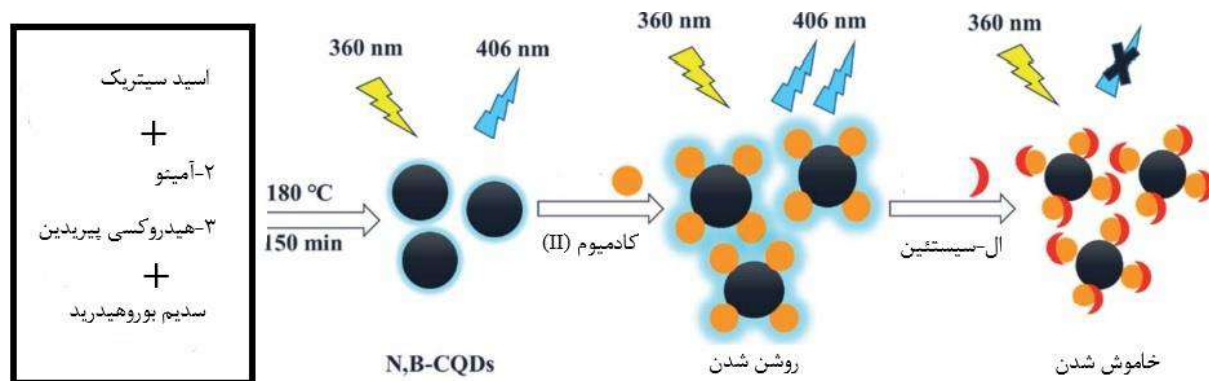
مطالعه با میکروسکوپ الکترونی روبشی بر روی نقاط کربن آلییده شده با نیتروژن نشان داده که این ماده دارای ساختار کروی بوده و متوسط اندازهی اجزاء آن‌ها ۲۰ نانومتر است. این در حالی است که متوسط اندازهی نقاط کربن آلییده شده با سریم و نیتروژن ۶۰ نانومتر و متوسط اندازهی نقاط کربنی زمانی که آپتامر به آن‌ها متصل است حدود ۲۰۰ نانومتر است. آنالیز نقاط کربنی آلییده شده با نیتروژن نشان می‌دهد که این نقاط کربنی عمدتاً شامل سه عنصر اکسیژن، کربن، و نیتروژن هستند. در بررسی این نقاط کوانتوم با دستگاه XRD پیک طیف انرژی کربن در  $0.26 \text{ keV}$  دیده و دارای درصد اتمی  $43.24$  می‌باشد. پیک طیف انرژی اکسیژن در  $0.54 \text{ keV}$  دیده شده و دارای درصد اتمی  $28.64$  است. پیک طیف انرژی نیتروژن در  $0.4 \text{ keV}$  و دارای درصد اتمی  $28.12$  است. در نقاط کربنی آلییده شده با نیتروژن و سریم پیک طیف انرژی عنصر سریم در  $1.02 \text{ keV}$  ظاهر و دارای درصد اتمی  $1.36$  می‌باشد. در بررسی نقاط کربنی با طیف‌سنجی مادون قرمز وجود گروه‌های  $O-H$ ،  $C-N$ ،  $C=O$ ،  $C=C$ ،  $N-H$ ،  $C-H$  و  $N-C=O$  اثبات شد.

جدول (۱-۲) شناسایی یون آرسنیک با نقاط کربنی آلاینده شده با سریم و نیتروژن در سیستم دو حالتی و تک حالتی [۶۲].

| روش                              | رنج خطی شناسایی As(III)                  | حد تشخیص                             |
|----------------------------------|--|--------------------------------------|
| فلورسانس                         | $0.97-5.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | $0.86 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ |
| رزنانس پراکندگی رابلی            | $0.97-5.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | $0.86 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ |
| فلورسانس + رزنانس پراکندگی رابلی | $0.20-5.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | $0.20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ |

یان<sup>۱</sup> و همکاران [۶۳] در سال ۲۰۲۲ با استفاده از نقاط کوانتومی کربن دوپ شده با بور و نیتروژن برای شناسایی کادمیوم پرداختند. در این کار از ۲-آمینو-۳-هیدروکسی پیریدین و سدیم بوروهیدرید به عنوان منبع نیتروژن و بور برای ساخت نقاط کوانتومی دوپ شده با نیتروژن و بور (N,B-CQDs) استفاده شد که بازده کوانتومی فلورسانس بالا (۲۱٫۲٪) به دست آمد. این نقاط کوانتومی با روش هیدروترمال سنتز شدند. نقاط کوانتومی سنتز شده قادر به تشخیص سریع یون کادمیوم (II) هستند. یون کادمیوم باعث بهبود و افزایش فلورسانس نقاط کوانتومی از طریق مکانیسم افزایش فلورسانس و کیلیت شدن افزایش می‌یابد. تشکیل N,B-CQDs/Cd<sup>2+</sup> باعث روشن شدن فلورسانس شد. یان و همکاران مشاهده کردند که اگر به محیط ال-سیستین افزوده شود باعث خاموش شدن فلورسانس نقاط کوانتومی همراه با کادمیوم می‌شود که حسگر فوق می‌تواند برای شناسایی و غلظت سنجی یون کادمیوم و ال-سیستین به خوبی عمل کند.

<sup>1</sup> Yan

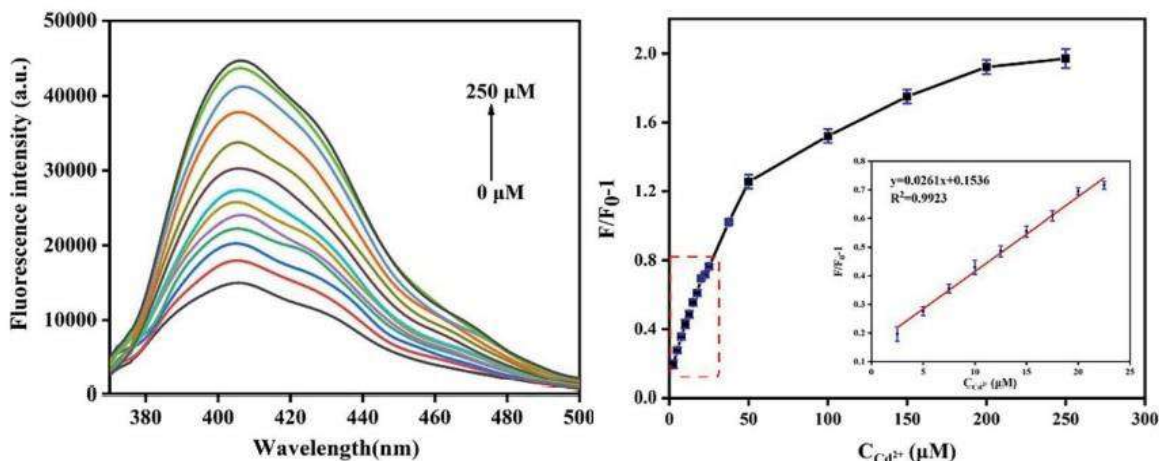


شکل (۲-۹) شماتیک سنتز و شناسایی کادمیوم و ال-سیستین با نقاط کوانتومی کربن دوپ شده با بور و نیتروژن [۶۳].

برای سنتز N,B-CQDs ابتدا ۰٫۸۴ گرم اسید سیتریک و ۰٫۵ گرم ۲-آمینو-۳-هیدروکسی پیریدین در ۳۰ میلی لیتر آب فوق خالص حل شدند. در مرحله دوم، ۰٫۰۸ گرم سدیم بوروهیدرید اضافه گردید. سپس مخلوط به اتوکلاو با پوشش تفلون (۴۰ میلی لیتر) منتقل و در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵۰ دقیقه حرارت داده شد. پس از سرد شدن تا دمای اتاق، محلول آبی فوقانی از طریق کیسه دیالیز (۱۰۰۰ دالتون) به مدت ۴۸ ساعت دیالیز گردید تا مواد خام و واکنش نداده حذف شوند. پس از دیالیز، محلول از طریق فیلتر غشایی ۰٫۲۲ میکرومتر فیلتر شد. در نهایت، N,B-CQDs خالص شده که پودری به رنگ قهوه‌ای بود، بدست آمد.

بازده کوانتومی برای N,B-CQDs ۵۴٪ محاسبه شد (سولفات کینین حل شده در  $H_2SO_4$  ۰٫۱ مولار به عنوان مرجع مورد استفاده قرار گرفت). این حسگر فلورسانس یک رابطه‌ی خطی خوب با غلظت یون کادمیوم (II) با رنج خطی بین ۲۲٫۵-۲٫۵  $\mu M$  را نشان داد و حد تشخیص برای یون کادمیوم ۰٫۴۵  $\mu M$  بود. از طرفی این سنسور برای غلظت سنجی ال-سیستین مورد استفاده قرار گرفت که رنج خطی ۱۷٫۵-۲٫۵  $\mu M$  و حد تشخیص ۰٫۲۸  $\mu M$  بود.





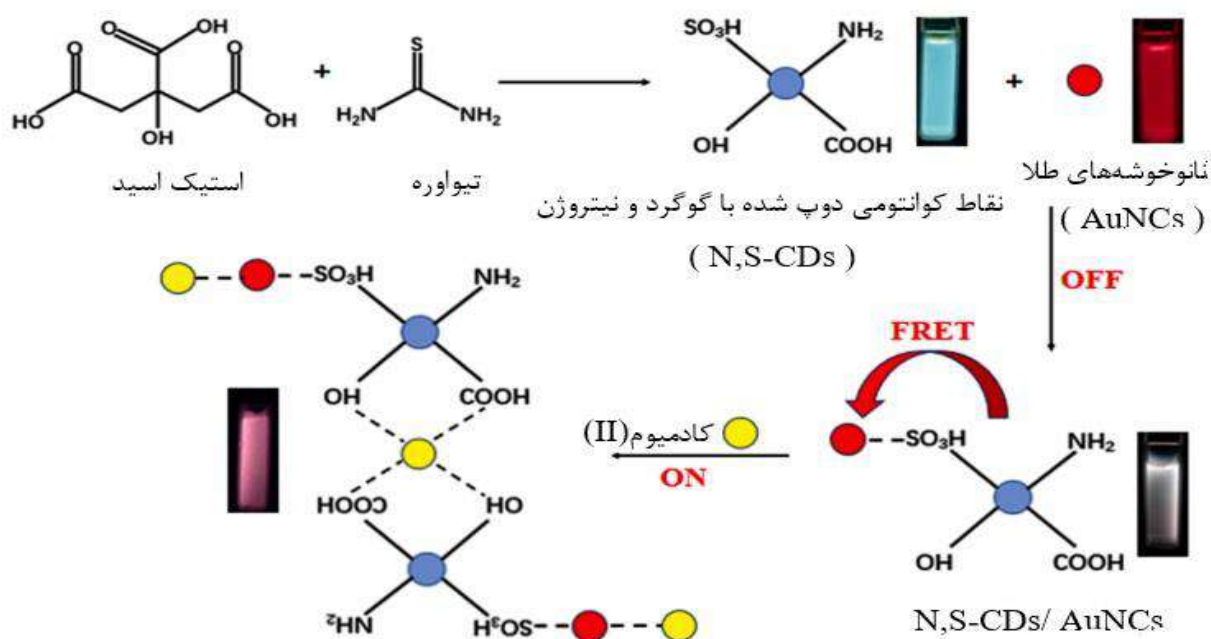
شکل (۲-۱۰) نقاط کوانتومی کربن دوپ شده با نیتروژن و بور در حضور یون کادمیوم (II) (غلظت مورد بررسی از  $0-250 \mu\text{M}$ ) [۶۳].

تصویر TEM مربوط به N,B-CQD نشان داد که این نقاط کوانتومی به صورت تک پاره بوده و مورفولوژی کروی دارند. توزیع اندازه‌ی این نقاط کربنی از  $4-15 \text{ nm}$  بود. از اطلاعات به دست آمده از طیف سنجی مادون قرمز وجود گروه‌های  $\text{C-O-C}$ ،  $\text{C-O}$ ،  $\text{B-O}$ ،  $\text{C=N}$ ،  $\text{C=C}$ ،  $\text{C=O}$ ،  $\text{N-H}$ ،  $\text{O-H}$  و وجود هیدروژن آروماتیک به اثبات رسید.

وانگ و همکاران [۶۴] در سال ۲۰۲۱ با سنتز نقاط کوانتومی کربن دوپ شده با نیتروژن و گوگرد و نانو خوشه‌های طلا برای شناسایی و غلظت‌سنجی یون کادمیوم (II) اقدام کردند. نقاط کوانتومی دوپ شده با گوگرد و نیتروژن دارای فلورسانس به رنگ آبی هستند. اثر انتقال انرژی رزونانسی فورستر<sup>۱</sup> (FRET) بین نانو خوشه‌های طلا و نقاط کوانتومی سنتز شده باعث خاموشی فلورسانس می‌گردد. برهمکنش یون‌های کادمیوم با نانو خوشه‌های طلا و اتم‌های اکسیژن موجود در گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل نقاط کوانتومی دوپ شده با گوگرد و نیتروژن برای تشکیل کمپلکس‌های پایدار منجر به تشکیل انباشه شدن N,S-CDs/ AuNCs می‌گردد. همین امر فلورسانس

<sup>1</sup> Förster resonance energy transfer

را افزایش می‌دهد که شدت فلورسانس نانو خوشه‌های طلا (در طول موج ۶۳۰ نانومتر) و نقاط کوانتومی کربن (در ۴۳۵ نانومتر) با افزوده شدن یون‌های کادمیوم با درجات مختلفی وابسته به غلظت یون افزایش می‌یابد.



شکل (۲-۱۱) شماتیک انجام کار و شناسایی یون کادمیوم (II) با N,S-CDs/ AuNCs [۶۴].

برای سنتز نقاط کوانتومی کربن دوپ شده با گوگرد و نیتروژن ابتدا ۳ گرم اسید سیتریک و ۳ گرم تیوره در ۶ میلی لیتر آب خالص حل شد و یک محلول مخلوط همگن با سونیک کردن حاصل شد. محلول در راکتور ماکروبیو با توان ۱۰۰۰W به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفته و سپس محلول فوق برای خنک شدن در دمای اتاق قرار داده شد تا نقاط کوانتومی به رنگ قهوه‌ای تیره بدست آمد. برای حذف اجزاء کوچک و بزرگ موجود در محلول ابتدا محلول فوق سانتریفیوژ گردید. سپس محلول فوق برای خالص سازی بیشتر و خالص شدن هرچه بیشتر نقاط کوانمی به مدت ۲۴ ساعت دیالیز شد. عمل دیالیز برای حذف اسید سیتریک و تیواوره واکنش نداده لازم است.

برای آماده‌سازی نانوخوشه‌های طلا ابتدا ۵ میلی‌لیتر  $\text{HAuCl}_4$  (۱۰ mMol) در ۵ میلی‌لیتر آلبومین سرم گاوی (۵۰ mg/mL) ریخته و بشر را به شدت به مدت ۵ دقیقه بهم زده شد. ۵ میلی‌لیتر محلول سود (۰٫۱ M) اضافه شد و محلول به حمام آب انتقال پیدا کرد و در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت بهم زده شد. برای حذف مواد واکنش نداده محلول به کیسه‌ی دیالیز ۳۵۰۰ دالتون انتقال پیدا کرد و به مدت ۲۴ ساعت دیالیز شد. در نهایت، محلول به رنگ نارنجی متمایل به قرمز دیده می‌شود که نشان دهنده‌ی این است که نانو خوشه‌های طلا به خوبی سنتز شده‌اند. ۱ mL از محلول نقاط کوانتومی کربن (۱ mg/mL) و ۴ mL نانوخوشه‌های طلا (۰٫۳  $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ ) به ۱۰ mL آب دیونیزه افزوده شد و در نهایت برای به دست آمدن N,S-CDs/ AuNCs به طور یکنواخت به هم زده شد. بررسی نانومواد سنتزی با TEM نشان داد که N,S-CDs/AuNCs، AuNCs، N,S-CDs سنتز شده دارای پراکندگی خوب و قطر میانگین ذرات به ترتیب ۲٫۵۶، ۲٫۶۴ و ۳٫۲۵ نانومتر است. بررسی این نامومواد سنتزی با اسپکتروسکوپی مادون قرمز نشان داد که N,S-CDs دارای گروه های C-N، N-H، O-H، C=O، SO<sub>3</sub>H و C-O، C-S، C=O، C-H است و از طرفی بررسی بر روی N,S-CDs/AuNCs نشان داد که تمامی جذب‌های مربوط به گروه های بالا شامل گروه‌های مربوط به نانوخوشه‌های طلا و مربوط به نقاط کوانتومی کربن در اینجا هم دیده شد ولی اثری از گروه S-H در طیف دیده نشد. این امر نشان دهنده این است که N,S-CDs و AuNCs در حالت ایستا با یکدیگر ترکیب شدند و Au-S تشکیل شده است.

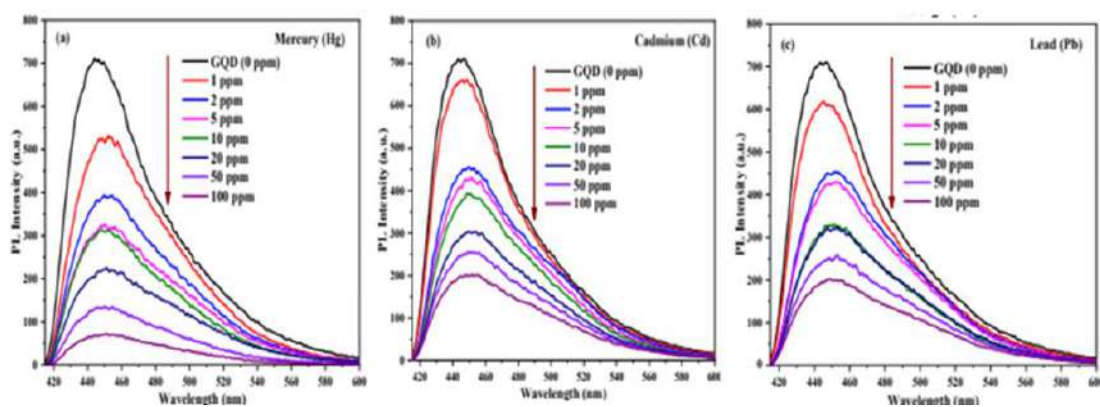
شناسایی و غلظت‌سنجی کادمیوم (II) با N,S-CDs/ AuNCs انجام شد که با افزایش غلظت در محیط نشر فلورسانس افزایش یافت. رنج خطی برای غلظت سنجی یون کادمیوم (II) بین ۰٫۲۱-۰  $\mu\text{M}$  و حد تشخیص ۶۲ nM گزارش گردید.

انسویا<sup>۱</sup> و همکاران [۶۵] در سال ۲۰۲۱ نوعی حسگر فلورسنت چند کاناله از نوع گرافن کوانتوم دات سنتز کردند. گرافن کوانتوم دات‌های (GQD) سنتز شده یک حسگر فلورسنت کارآمد برای تشخیص یون‌های فلزات سنگین Hg(II), Cd(II) و Pb(II) بود که به ترتیب دارای حدهای تشخیص ۱۱۷۱ میکرومولار، ۲۴۵۵ میکرومولار و ۲۰۱۱ میکرومولار برای تشخیص این فلزات بود. برای سنتز گرافن کوانتوم دات فوق، ابتدا برای اکسیداسیون گرافن اکساید، ۲۵۰ میلی گرم از گرافن اکساید کاهش یافته را در ۵۰ میلی لیتر  $H_2SO_4$  غلیظ و ۱۵۰ میلی لیتر  $HNO_3$  به مدت ۸ ساعت سونیک گردید. سپس محلول فوق را با آب شستشو داده تا اسید از بین برود. پودر بدست آمده را خشک و سپس این پودر را در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه با غلظت ۱ میلی گرم بر میلی لیتر پراکنده کردند. pH محلول را با اضافه کردن سود (NaOH) به ۸ رساندند. سپس در مرحله هیدروترمال محلول فوق را به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد قرار دادند و پس از سرد شدن محلول از غشا میکرو پروس برای فیلتر کردند. در تصاویر گرفته شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری مشخص شد که این نقاط کوانتومی دارای طبیعت کریستالی بوده و به شکل تک پاره‌های کروی یکنواخت بدون تراکم زیاد هستند و همچنین تصاویر گرفته شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری از لبه‌های شبکه گرافن دات با صفحات شبکه مشخصه از ۱۰۰ کربن گرافیتی ساختار منطبق بود. قطر متوسط GQDs تقریباً ۵۰ نانومتر و اندازه GQD نسبتاً یکنواخت بود. طیف به دست آمده از طیف سنجی مادون قرمز مربوط به گرافن دات نشان داد که یک نوار در  $1047\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات پیوند گروه C-O و گروه در  $1644\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه C=C, C=O است. یک نوار در  $2979\text{ cm}^{-1}$  به دلیل ارتعاش کششی گروه C-H است. یک پیک جذب در حدود  $3284\text{ cm}^{-1}$  به دلیل وجود و ارتعاش خمشی پیوندهای O-H از مولکول‌های  $H_2O$  موجود در GQD است. گروه‌های عاملی سطح GQD با ایجاد پیوند قوی/ضعیف یا برهمکنش برخوردی با اتم فلزات سنگین و به دنبال آن بازآرایی حالت‌های الکترونی با واپاشی غیر تابشی و خاموش شدن فلورسانس نقش حیاتی در تشخیص فلزات سنگین ایفا می‌کنند. ویژگی فلورسنت

---

<sup>1</sup> Anusuya

وابسته به تحریک GQDs ممکن است ناشی از اندازه ذرات و وجود حالت سطحی متفاوت به دلیل گروه‌های عاملی موجود در GQDs باشد. فوتولومینسانس در دمای اتاق برای GQDs بدون حضور یون‌های فلزی و GQD در حضور یون‌ها فلزی با طول موج تحریک ۳۲۰ نانومتر گرفته شد. حداکثر شدت فوتولومینسانس از GQDs بدون حضور یون فلزی در ۴۴۰ نانومتر مشاهده شد. در حضور یون فلزی گرافن کوانتوم دات کاهش در شدت فوتولومینسانس زیادی را از خود نشان داد. تغییر در شدت فلورسانس با اضافه شدن یون‌های فلزی به محیط مشاهده گردید. تغییرات شدت فلورسانس در طول افزودن غلظت‌های مختلف یون‌های فلزی از ۱-۱۰۰ ppm نشان داد که کاهش تدریجی شدت فوتولومینسانس GQDs با افزایش غلظت Hg(II) بدون تغییر در موقعیت پیک رخ می‌دهد. به طور مشابه، همانطور که در شکل (۲-۱۲) دیده می‌شود، یون‌های فلزی دیگر مانند Cd(II)، Pb(II) نیز به صورت جداگانه برای بررسی حساسیت GQD ها اضافه شدند. سپس در حضور یون‌های فلزی Cd(II)، Pb(II)، کاهش شدید در شدت فلورسانس GQDs نشان می‌دهند. برای یون‌های Hg(II)، Cd(II) و Pb(II) به ترتیب دارای حد‌های تشخیص ۱٫۱۷۱ میکرومولار، ۲٫۴۵۵ میکرومولار و ۲٫۰۱۱ میکرومولار دیده شد. این نتایج نشان می‌دهد که GQDs یک ماده پایدار و با پتانسیل بالا هستند که می‌تواند به عنوان یک واحد سنجش سریع برای تشخیص در موقعیت‌های واقعی برای تشخیص فلزات سنگین در آب با حساسیت خوب و پروتکل مقرون به صرفه گسترش یابند.



شکل (۲-۱۲) کاهش شدت فلورسانس گرافن کوانتوم دات سنتزی در حضور یون جیوه (a) کادمیوم (b) سرب (c) [۶۵].

## ۲-۳- مروری بر منابع حذف آرسنیک و کادمیوم

مبارک و همکاران [۶۶] در سال ۲۰۲۲ یک نانوکامپوزیت جدید پوسته- هسته کربن فعال / کربورانندوم / سلولز میکرو کریستالی (AC/CB/MCC) برای سم‌زدایی محلول‌های آبی از یون As (III) سنتز کردند. داده‌های آزمایشگاهی جذب AC/CB/MCC با ایزوترم فروندلیچ با ظرفیت جذب ماکزیمم ۴۲۲٫۹ mg/g برای یون As (III) بهترین مطابقت را داشت. رفتار جذب سطحی آرسنیک با معادله سنتیک شبه مرتبه دوم بهتر توصیف شد. برهمکنش الکترواستاتیک مکانیسم اصلی جذب یون بر روی نانو کامپوزیت AC/CB/MCC در مقادیر pH متوسط (pH بالای ۶) بود، در حالی که تشکیل کمپلکس مکانیسم اصلی در شرایط اسیدی (pH = ۲-۶) بود.

حذف یون‌های آرسنیک از محیط آبی با استفاده از جاذب زئولیت W اصلاح شده توسط عبدالوی و همکاران [۶۷] در سال ۲۰۲۱ مورد مطالعه قرار گرفت. زئولیت W از طریق میکروویو با آهن و زیرکونیوم (FeZrZW) اصلاح شد. FeZrZW دارای ماکزیمم ظرفیت جذب ۴۱٫۳۱ mg/g و کارایی ۹۹٫۸۷٪ بود. هم چنین کامپوزیت آلزینات- FeZrZW به منظور حذف یون‌های آرسنیک استفاده گردید به طوری که دارای ظرفیت جذب ماکزیمم ۲۲٫۳۸ mg/g و راندمان ۹۹٫۸۷٪ بوده است. مطالعات نشان داد مدل R-P بهتر توانسته است فرایند جذب سطحی را توصیف کند. هم چنین نتایج نشان داد که معادله سنتیک از نوع شبه مرتبه دوم بوده و واکنش جذب گرماده و خودبخودی است. فرایند واجذب با سدیم هیدروکسید ۰٫۵ M انجام شد به طوری که جاذب FeZrZW تا ۴ چرخه کارایی خود را حفظ کرده است. بنابراین می توان ادعا کرد که این جاذب احیاءپذیری مناسبی دارد.

اسلام و همکاران [۶۸] در سال ۲۰۲۱ حذف آرسنیک از محیط آبی را با استفاده از جاذب کربنی مورد مطالعه قرار دادند. در این تحقیق جاذب‌های کربنی مختلف شامل مورفولوژی های میکروکره (C<sub>1</sub>)، نانو میله (C<sub>2</sub>)، میکروکره‌های بزرگ (C<sub>3</sub>) سنتز شدند. نمونه‌های C<sub>1</sub>، C<sub>2</sub> و C<sub>3</sub> دارای مساحت سطح به ترتیب ۱۲۴، ۶۹۸ و ۳۴۵ m<sup>2</sup>/g بودند. در میان جاذب‌های کربنی مختلف C<sub>2</sub> بیشترین کارایی بود. C<sub>2</sub> با آهن هیدروکسید اصلاح شد و راندمان به میزان ۸۲٪ در شرایط بهینه مقدار جاذب ۱ g، غلظت اولیه ۳۰-۲۰ mg/l، pH= ۳ و مدت زمان ۶۰

دقیقه در دما ۲۵ درجه سانتی گراد را از خود نشان داده است. گونه‌های اکسی آنیون آرسنیک ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) از طریق تشکیل کمپلکس به وسیله گروه‌های هیدروکسیل ( $-\text{FeOH}_2^+$ ) بر روی سطح کربن جذب شده‌اند.

رحمان و همکاران [۶۹] در سال ۲۰۲۰ به پژوهش در مورد حذف یون آرسنیک از منابع آبی با استفاده از کربن فعال اصلاح شده با آهن پرداختند. در این تحقیق کربن فعال از زیست توده<sup>۱</sup> بدست آمد و سپس با آهن سولفات اصلاح شد. تست جذب-واجذب نیتروژن ثابت کرد این جاذب دارای مساحت سطح  $375.32 \text{ m}^2/\text{g}$ ، اندازه حفرات  $2548 \text{ nm}$  و حجم حفرات  $0.2391 \text{ cm}^3/\text{g}$  می‌باشد. جاذب کربن فعال مغناطیسی کارایی ۱۰۰٪ در شرایط بهینه مقدار جاذب  $1 \text{ g/l}$ ، غلظت اولیه  $30-20 \text{ mg/l}$ ،  $\text{pH}= 2-8$  و مدت زمان ۱۰ دقیقه در دما ۲۵ درجه سانتی گراد از خود نشان داده است. بر اساس مدل لانگمویر، این جاذب دارای ماکزیمم ظرفیت جذب  $42.92 \text{ mg/g}$  بوده است. رفتار جذب سطحی آرسنیک با مدل جذبی لانگمویر و معادله سنتیک شبه مرتبه دوم بهتر توصیف شد.

آرول<sup>۲</sup> و همکاران [۷۰] در سال ۲۰۲۳ حذف کادمیوم از محیط آبی را با استفاده از جاذب کربن فعال اصلاح شده با نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را مطالعه نمودند. نانوذرات مغناطیسی با استفاده از روش سل-ژل سنتز شدند. داده‌های ایزوترم جذب مورد بررسی قرار گرفت و داده‌ها مطابقت خوبی با مدل‌های ایزوترم لانگمویر، تمکین و فروندلیچ نشان دادند. بر اساس مدل جذبی لانگمویر ماکزیمم ظرفیت جذب برای کادمیوم  $100 \text{ mg/g}$  بود. سینتیک جذب با استفاده از سه مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل الویج مورد بررسی قرار گرفت. در این میان، مدل سینتیکی مرتبه دوم شبه مطابقت خوبی با مقادیر همبستگی نشان داد. بر اساس نتایج به دست آمده از پارامترهای ترمودینامیکی، جذب یون کادمیوم (II) امکان پذیر، خود به خودی و گرماگیر است.

ژانگ<sup>۳</sup> و همکاران [۷۱] در سال ۲۰۲۱ با استفاده از زغال زیستی<sup>۴</sup> بدست آمده از ضایعات پوست خرچنگ به تحقیق در مورد حذف کادمیوم از منابع آبی پرداختند. جاذب مورد نظر تهیه شده در دمای ۶۰۰ درجه (C600)

<sup>1</sup> Biomass

<sup>2</sup> Arul

<sup>3</sup> Zhang

<sup>4</sup> Biochar

دارای مساحت سطح  $284 \text{ m}^2/\text{g}$  و حجم حفرات  $0.04 \text{ cm}^3/\text{g}$  بود. پس از اصلاح جاذب با  $\text{MgCl}_2$  ( $\text{MgC600}$ ) مساحت سطح و حجم حفرات آن به ترتیب به  $322 \text{ m}^2/\text{g}$  و  $0.08 \text{ cm}^3/\text{g}$  افزایش یافته است. نتایج حاصل از آزمایشات جذب نشان داد که ماکزیمم ظرفیت جذب  $\text{MgC600}$  ( $721 \text{ mg/g}$ ) بیشتر از  $\text{C600}$  ( $32 \text{ mg/g}$ ) در شرایط بهینه غلظت اولیه  $500 \text{ mg/l}$ ،  $\text{pH}=5$ ، مدت زمان  $10$  دقیقه و دما  $30$  درجه سانتی گراد بوده است. به علاوه، مطالعات نشان داد که رفتار جذب سطحی کادمیوم با مدل جذبی لانگمویر و معادله سنتیک شبه مرتبه دوم بهتر توصیف شده است.

نوراین احمد و همکاران [۷۲] در سال ۲۰۲۱ حذف کادمیوم از محیط آبی را با استفاده از جاذب کامپوزیتی چارچوب فلزی آلی شامل ZIF-L- گرافن اکسید<sup>۱</sup> (GO) مطالعه نمودند. جاذب ZIF-L/ GO ظرفیت جذب بالا از خود نشان داده است به طوری که با مقدار جاذب  $0.2 \text{ g/l}$  ظرفیت جذب برای ZIF-L و ZIF-L/ GO<sub>20</sub> به ترتیب  $17242 \text{ mg/g}$  و  $18868 \text{ mg/g}$  بدست آمده است. ایزوترمهای جذب با مدل لانگمویر مطابقت بیشتری داشته است که نشان می‌دهد جذب تک لایه و یکنواخت بر روی سایت‌های سطح جاذب اتفاق افتاده است. بر اساس مدل‌های سنتیکی بررسی شده، جذب کادمیوم با مدل شبه مرتبه دوم تطابق بیشتری داشته است که بیانگر این است که جذب شیمیایی در طی فرایند جذب کادمیوم رخ داده است. برهمکنش الکتروستاتیک یون‌های کادمیوم و بار منفی سطحی نقش حیاتی در فرایند جذب سطحی را داشته است.

حذف کادمیوم از محیط آبی با استفاده از کربن فعال بدست آمده از زیست توده پالما توسط اجیرانی<sup>۲</sup> و همکاران [۷۳] در سال ۲۰۲۰ مورد تحقیق قرار گرفت. در این پژوهش دو نوع کربن فعال پودری (PAC) و گرانولی (GAC) به منظور حذف آلاینده آبی تهیه شد. آنالیز جذب- واجذب ثابت کرد که PAC و GAC دارای مساحت سطح به ترتیب  $2920 \text{ m}^2/\text{g}$  و  $2850 \text{ m}^2/\text{g}$  هستند. نتایج نشان داد که جاذب‌های PAC و GAC در شرایط بهینه غلظت اولیه  $100 \text{ mg/l}$ ،  $\text{pH}=6$ ، مدت زمان  $24$  ساعت و دما  $25$  درجه سانتی گراد دارای راندمان حذف  $93.2\%$  و  $85.5\%$

<sup>1</sup> Graphene oxide

<sup>2</sup> Egirani



بوده‌اند. بر اساس مدل لانگمویر، ماکزیمم ظرفیت جذب ۹۹۸ و ۹۹۶ mg/g برای جاذب PAC و GAC بدست آمد.

با توجه به گزارش اول پروژه حاضر و مطالعات انجام شده، نقاط کوانتومی کربن و جاذب زئولیت- کربن فعال به دلیل خواص منحصر به فردی از جمله سنتز آسان و ارزان، در دسترس بودن مواد اولیه و راندمان بالا، آن‌ها را به عنوان حسگر و جاذبی کارآمد برای شناسایی و حذف آرسنیک و کادمیوم مناسب ساخته است. در همین راستا، در فصل سوم و چهارم این گزارش، سنتز و شناسایی حسگر و جاذب، نحوه انجام آزمایش‌ها و نتایج آزمون‌های شناسایی و حذف آرسنیک و کادمیوم از محیط آبی ذکر شده است.

**فصل سوم**

**سنتز و شناسایی حسگر و جاذب و**

**نحوه انجام آزمایش‌ها**

## ۳-۱- مقدمه

در این فصل ابتدا به بیان پیش ماده‌ها و تجهیزات مورد نیاز جهت سنتز نمونه‌ها پرداخته شده است. سپس، روش تهیه نقاط کوانتومی کربن و جاذب‌ها و همچنین آزمایش‌های تعیین مشخصات و نتایج آن‌ها آورده شده است.

## ۳-۲- پیش ماده‌ها و مواد شیمیایی مورد نیاز

لیست پیش ماده‌ها و مواد شیمیایی مورد نیاز برای سنتز جاذب‌ها و نقاط کوانتومی کربن در قالب جدول (۲-۱) به نمایش درآمده است.

جدول (۲-۱) مواد شیمیایی مورد نیاز

| ردیف | مواد شیمیایی       | درصد خلوص | شرکت تولید کننده      |
|------|--------------------|-----------|-----------------------|
| ۱    | آب دیونیزه         | -         | -                     |
| ۲    | پوست گردو          | -         | -                     |
| ۳    | سیتریک اسید        | %۹۹       | مرک <sup>۱</sup>      |
| ۴    | اتیلن دی آمین      | %۹۹       | مرک                   |
| ۵    | پتاسیم پر منگنات   | %۹۹       | مرک                   |
| ۶    | سولفوریک اسید      | %۹۸       | مرک                   |
| ۷    | سدیم دودسیل سولفات | %۹۹       | مرک                   |
| ۸    | بافر فسفات pH=6-11 | -         | تهیه شده در آزمایشگاه |
| ۹    | سدیم سیلیکات       | %۹۹       | مرک                   |
| ۱۰   | سدیم آلومینات      | %۹۹       | مرک                   |
| ۱۱   | سدیم هیدروکسید     | %۹۹       | مرک                   |
| ۱۲   | کلریک اسید         | %۳۷       | مرک                   |
| ۱۳   | روی کلرید          | %۹۹       | مرک                   |
| ۱۴   | سدیم آرسنیت        | %۹۹       | مرک                   |
| ۱۵   | کادمیوم نیترات     | %۹۹       | مرک                   |
| ۱۶   | تیو اوره           | %۹۹       | مرک                   |

<sup>۱</sup> Merck

## ۳-۳- تجهیزات و دستگاه‌های مورد استفاده

لوازم و دستگاه‌هایی که جهت سنتز جاذب‌ها و نقاط کوانتومی کربن به کار گرفته شده‌اند، به شرح زیر می‌باشند:  
جدول (۲-۲) لوازم و تجهیزات آزمایشگاهی مورد نیاز

| ردیف | لوازم و تجهیزات آزمایشگاهی | مشخصات  |
|------|----------------------------|---|
| ۱    | ترازوی دیجیتال             | مدل LA 2305 ساخت شرکت سارتریوس                      |
| ۲    | پمپ مکند                   | -   |
| ۳    | هیتر استیرر                | مدل MR 3001K ساخت شرکت سارتریوس                     |
| ۴    | آون                        | مدل RS 232 ساخت شرکت مرمت آلمان                     |
| ۵    | دماسنج                     | -   |
| ۶    | حمام اولتراسونیک           | مدل S60H ساخت شرکت الما سوییس                       |
| ۷    | میکروسمپلر                 | ساخت شرکت Eppendorf آلمان                           |
| ۸    | ظروف شیشه‌ای               | بشر، پیپت، استوانه مدرج، شیشه ساعت، پتری دیش و غیره |
| ۹    | اتوکلاو                    | -   |
| ۱۰   | کوره نیتروژن               | مدل Carbolite                                       |
| ۱۱   | کیسه دیالیز                | ۱۰۰۰ دالتون، ساخت شرکت Biotech CE Tubing            |
| ۱۲   | فیلتر سر سرنگی             | ۲۲، میکرومتری                                       |
| ۱۳   | گیره کیسه دیالیز           | طول ۵ سانتی متر                                     |

### ۳-۴- سننز نقاط کوانتومی

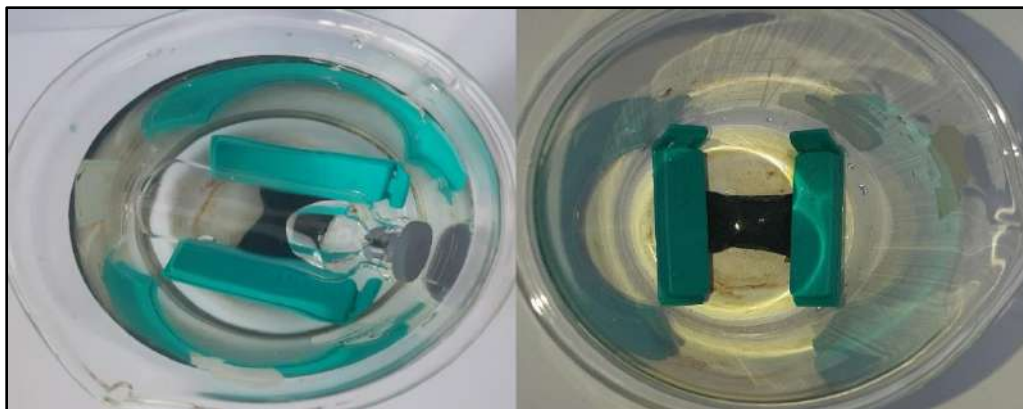
#### ۳-۴-۱- سننز نقاط کوانتومی برای شناسایی آرسنیک

برای شناسایی آرسنیک از حسگر نقاط کوانتومی کربن آلییده شده با نیتروژن و سولفور و کامپوزیت شده با نانوصفحات منگنز دی اکسید استفاده گردید.

#### ۳-۴-۱-۱- سننز نقاط کوانتومی کربن آلییده شده با سولفور و نیتروژن

برای سنتز این نقاط کوانتومی کربن از دو پیش ساز سیتریک اسید و تیواوره استفاده شد. ابتدا ۱۷۵۴ گرم سیتریک اسید و ۱۲۱ گرم تیواوره به ۴۰ میلی‌لیتر الکل خالص اضافه شد. برای حل شدن و یکدست شدن مخلوط فوق به مدت ۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. سپس این محلول به اتوکلاو<sup>۱</sup> ۲۰۰ میلی لیتری منتقل گردید. برای انجام ادامه فرایند، اتوکلاو در درون آن قرار گرفت ( آن بر روی ۱۸۰ درجه سانتی گراد تنظیم شده بود). پس از ۱۰ ساعت اتوکلاو از آن خارج شده و در دمای محیط قرار گرفت تا خنک شود. پس از خنک شدن اتوکلاو، برای خالص سازی و جدا شدن ذرات بزرگ محلول قهوه‌ای رنگ حاوی نقاط کوانتومی کربن از فالكون استفاده و سپس فالكون به درون سانتریفیوژ (۱۲۰۰۰ دور به مدت ۲۰ دقیقه) منتقل شد تا ناخالصی‌های با اندازه‌های بزرگ از محلول نقاط کوانتومی جدا گردد. برای انجام ادامه فرایند خالص سازی، مخلوط قهوه‌ای رنگ بدست آمده از یک فیلتر سر سرنگی (۰.۲۲ میکرومتر) عبور داده شد. با توجه به اینکه فرایند هیدروترمال بود، احتمال اینکه مقداری از پیش ماده‌ها واکنش نداده باشند، وجود دارد. از این رو، مخلوط قهوه‌ای رنگ به درون کیسه دیالیز (۱۰۰۰ دالتون) منتقل و به مدت ۴۸ ساعت دیالیز شد و آب ظرف دیالیز هر ۶ ساعت تعویض گردید.

<sup>1</sup> Autoclave



شکل (۳-۱) کیسه دیالیز حاوی نقاط کوانتومی کرین

سپس برای انجام مراحل بعد محلول نقاط کوانتومی به آن خلأ ( با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۲ ساعت) منتقل گردید.

### ۳-۴-۱-۲- سننز نانو صفحات منگنز دی اکسید

برای این منظور ابتدا ۰٫۱۴۵ گرم سدیم دودسیل سولفات در ۵ میلی لیتر آب حل شد (غلظت ۰٫۱ مولار). سپس، مقدار ۲۵۰ میکرولیتر اسید سولفوریک (غلظت ۰٫۱ مولار) به محلول فوق اضافه گردید. سپس، محلول به یک فلاسک ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری منتقل و مقدار ۴۵ میلی لیتر آب دیونیزه به آن اضافه شد. برای انجام واکنش فلاسک ته گرد به درون حمام روغن با دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد منتقل گردید. برای جلوگیری از تبخیر آب، فلاسک ته گرد به مبرد (کندانسور) وصل شد. به منظور انجام واکنش لازم است محلول فوق به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۹۰ درجه قرار می‌گرفت ( محلول با سرعت ۳۰۰ rpm همزده شد). در مرحله بعد، مقدار ۵۰۰ میکرولیتر پتاسیم پرمنگنات (غلظت ۰٫۰۵ مولار) به محلول فوق در همان شرایط قبلی اضافه شد. پس از یک ساعت واکنش انجام شده و نانوصفات قهوه‌ای رنگ منگنز دی اکسید تشکیل شده دیده می‌شد.

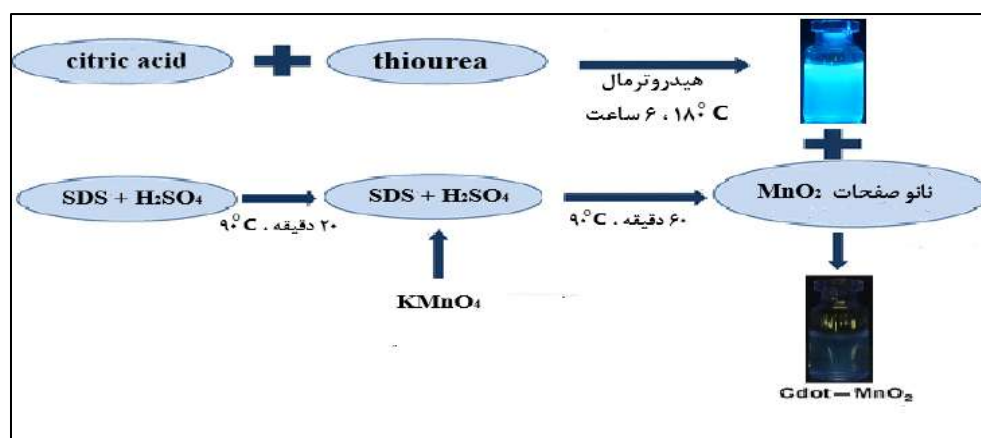


شکل (۳-۲) تصویر نانوصفحات منگنز دی اکسید تشکیل شده

مخلوط تشکیل شده در دمای اتاق قرار گرفت و پس از خنک شدن چندین بار با دستگاه سانتریفیوژ جداسازی شد. رسوب قهوه‌ای رنگ نانوصفحات منگنز دی اکسید با استفاده از محلول ۵۰ درصد آب و الکل شستشو داده شد. سپس برای انجام مراحل بعدی تحت فریزدرایر<sup>۱</sup> (خشک کن انجمادی) قرار گرفت.

### ۳-۴-۱-۳- آماده سازی حسگر نقاط کوانتومی کربن کامپوزیت شده با نانوصفحات منگنز دی اکسید

برای آماده سازی حسگر ابتدا محلول‌هایی با مقدار ثابت غلظت از نقاط کوانتومی تهیه و با نسبت‌های مختلف از نانو صفحات منگنز دی اکسید مخلوط شد و به مدت ۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. سپس محلول حسگر به مدت ۱۰ دقیقه در حالت انکوبه قرار گرفت.



شکل (۳-۳) طرح‌واره‌ی سنتز حسگر نقاط کوانتومی کربن آلییده شده با نیتروژن و سولفور- نانو صفحات منگنز دی اکسید

<sup>1</sup> Freeze-drying

### ۳-۴-۲- سنتز حسگر برا شناسایی کادمیوم

برای شناسایی کادمیوم از حسگر نقاط کوانتومی کربن آلائیده شده با نیتروژن استفاده گردید .

#### ۳-۴-۲-۱- سنتز نقاط کوانتومی کربن آلائیده شده با نیتروژن

به این منظور ابتدا ۱٫۹۲ گرم (۰٫۰۱ مول) سیتریک اسید با ۵ میلی لیتر آب دیونیزه مخلوط و تا حل شدن کامل همزده شد. سپس، مقدار ۰٫۷۰۰ میکرولیتر اتیلن دی آمین به مخروط فوق اضافه شده و سپس محلول فوق به درون یک اتوکلاو ۲۰ میلی لیتری منتقل شد.

برای انجام ادامه فرایند، اتوکلاو در درون آون قرار گرفت ( آون بر روی ۱۸۰ درجه سانتی گراد تنظیم شده بود). پس از ۴ ساعت اتوکلاو از آون خارج شده و در دمای محیط قرار گرفت تا خنک شود. پس از خنک شدن اتوکلاو محلول قهوه‌ای رنگ حاوی نقاط کوانتومی کربن برای خالص سازی و جدا شدن ذرات بزرگ ابتدا به فالكون منتقل شد. سپس فالكون به درون سانتریفیوژ (۱۰۰۰۰ دور به مدت ۱۰ دقیقه) منتقل گردید. مخلوط قهوه‌ای رنگ برای انجام ادامه فرایند خالص سازی از یک فیلتر سر سرنگی (۰٫۲۲ میکرومتر) عبور داده شد.

با توجه به اینکه فرایند هیدروترمال بود، احتمال اینکه مقداری از پیش ماده‌ها واکنش نداده باشند وجود دارد. مخلوط قهوه‌ای رنگ به درون کیسه دیالیز (۱۰۰۰ دالتون) منتقل و به مدت ۴۸ ساعت دیالیز شد. آب ظرف دیالیز هر ۶ ساعت تعویض گردید. حسگر برای انجام فرایند آنالیز و شناسایی آماده شده است.

### ۳-۵-۵- سنتز جاذب

#### ۳-۵-۱- تهیه کربن فعال

پوست گردو به منظور جداسازی ناخالصی‌ها چندین بار با آب مقطر شسته شد. سپس، با استفاده از بالمیل به پودری با اندازه ذرات ۲۵۰-۳۵۰ nm تبدیل گردید. به منظور تهیه کربن فعال، ۵ گرم پوست گردو آسیاب شده با ۴۰ میلی لیتر از محلول  $ZnCl_2$  با نسبت وزنی ۱:۱ مخلوط شده و به مدت ۶ ساعت تحت چرخش قرار گرفت.



مخلوط بدست آمده در آون به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  خشک شد. ماده جامد در کوره تحت جریان نیتروژن (سرعت جریان  $10\text{ Ni/h}$ ) در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت قرار گرفت. شیب دمای در کوره نیتروژن،  $5^{\circ}\text{C/min}$  بود. کربن فعال بدست آمده با استفاده از محلول  $0.5\text{ M HCl}$  به منظور حذف  $\text{ZnCl}_2$  باقی مانده شستشو داده شد. هم‌چنین، نمونه چندین بار با آب مقطر شسته شده تا pH آن به حالت خنثی برسد و در نهایت به منظور خشک شدن در آون معمولی قرار گرفت [۷۴].



شکل (۳-۴) کوره نیتروژن



شکل (۳-۵) کربن فعال تهیه شده

### ۳-۵-۲- سنتز زئولیت Y

زئولیت Y با روش هیدروترمال تهیه گردید. از فرمول مولی  $4\text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 8\text{ Na}_2\text{O} : 240\text{ H}_2\text{O}$  برای تهیه این ماده استفاده گردید. ابتدا  $13.81$  گرم از NaOH در  $130$  میلی لیتر آب مقطر حل شد. سپس،  $5.4$  گرم سدیم آلومینات به محلول اضافه گردید. پس از شفاف شدن محلول،  $18.91$  میلی لیتر سدیم سیلیکات به صورت

قطره قطره به آن اضافه شده و مخلوط بدست آمده به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط تحت چرخش قرار گرفت. در ادامه، مخلوط به درون اتوکلاو ۲۰۰ میلی لیتری منتقل شده و به منظور کریستالیزاسیون به مدت ۱۱ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  درون آون قرار داده شد. پس از شستشو و خشک شدن در دمای  $70^{\circ}\text{C}$ ، نمونه بدست آمد [۷۵].



شکل (۶-۳) ژل تشکیل شده در سنتز زئولیت



شکل (۷-۳) پودر زئولیت Y سنتز شده

### ۳-۵-۳- سنتز کامپوزیت زئولیت Y- کربن فعال

کامپوزیت زئولیت Y- کربن فعال از طریق اضافه کردن مستقیم کربن فعال در حین سنتز زئولیت بدست آمد. مراحل سنتز کامپوزیت همانند سنتز زئولیت Y است با این تفاوت که پس از تشکیل ژل در حین سنتز زئولیت، کربن فعال تهیه شده از پوست گردو به آن اضافه گردید. مخلوط تهیه شده به مدت ۱۲ ساعت روی هیتر با استفاده از همزن مغناطیسی چرخید. پس از کریستالیزاسیون، شستشو و خشک شدن، کامپوزیت تهیه شد. در تهیه کامپوزیت از کربن فعال به میزان ۴۰٪ استفاده شد.

### ۳-۶- نتایج حاصل از آزمون‌های تعیین ساختار حسگر و جاذب

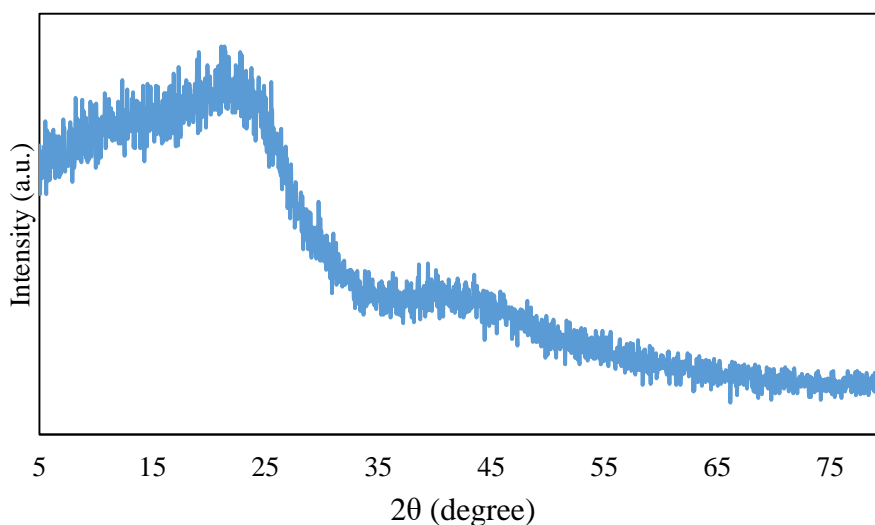
در این پروژه، از تجهیزات مختلفی به منظور شناسایی ساختار حسگر و جاذب‌ها بهره گرفته شد و کلیه نتایج تجربی حاصل از آزمون‌های تعیین ساختار ارائه خواهد شد. مشخصات هر یک از تجهیزات مختلف به منظور شناسایی ساختاری ترکیبات سنتز شده مطابق جدول (۳-۲) می‌باشد.

جدول (۳-۳) تجهیزات به کار رفته جهت شناسایی ساختاری ترکیبات سنتز شده

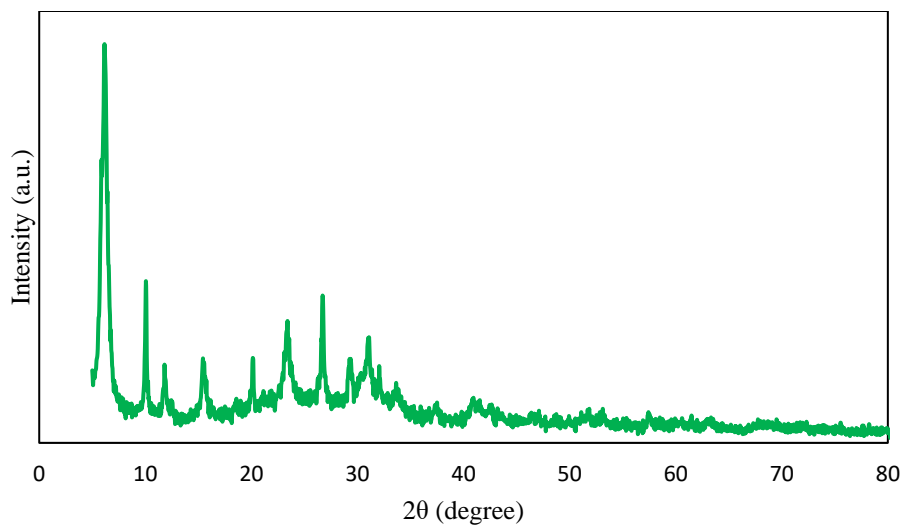
| مدل                     | نام دستگاه                                      |                                    |
|-------------------------|---|------------------------------------|
| Philips XL30            | Scanning electron microscopy (SEM)              | میکروسکوپ الکترونی روبشی           |
| VEGA III                | Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)      | طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتوی ایکس |
| SHIMADZU 8400S          | Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) | طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه      |
| PHILIPS 1830            | X-Ray Diffraction (XRD)                         | پراش اشعه ایکس                     |
| ASAP 2010 micromeritics | Nitrogen adsorption-desorption                  | جذب و واجذب نیتروژن                |
| UV-2550 SHIMADZU        | Ultraviolet-visible spectroscopy                | طیف‌سنجی ماوراء بنفش- مرئی         |

## ۳-۶-۱- بررسی و تحلیل نتایج پراش پرتو ایکس

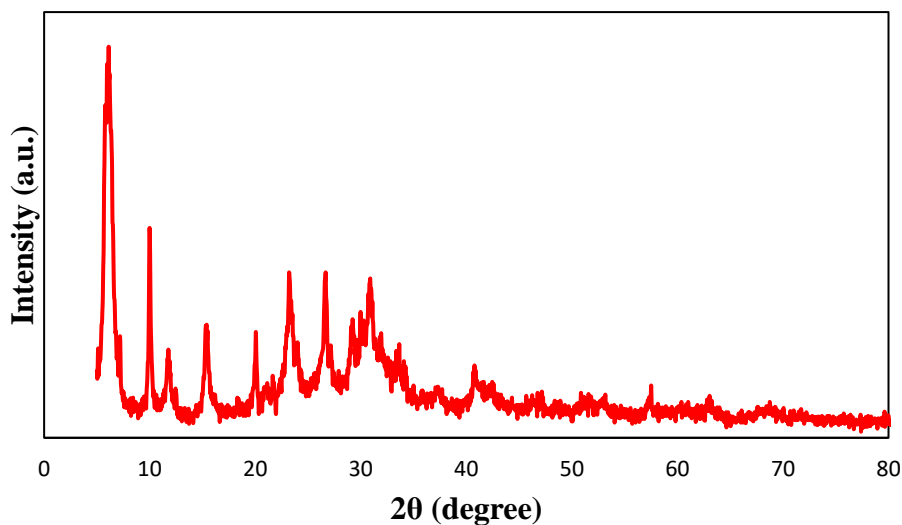
شکل (۳-۸) الگوی پراش پرتو ایکس برای ساختار کربن فعال بدست آمده از پوست گردو را نشان می‌دهد. این الگو نشان می‌دهد که یک پیک په‌ن (۰۰۲) C در زاویه  $2\theta = 15-30^\circ$  مشاهده شده که مربوط به ساختار آمورف کربن است. می‌توان نتیجه گرفت که حتی دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد ساختار کریستالی ایجاد نکرده است. پیک (۱۰۰) C در ناحیه  $2\theta = 40-50^\circ$  را می‌توان به محور  $\alpha$  ساختار گرافیت مرتبط دانست که ممکن است نشان دهنده این باشد که نمونه حاوی تعدادی صفحه گرافیت می‌باشد [۷۶]. الگوی پرتو ایکس برای زئولیت Y در شکل (۳-۹) نشان داده شده است. از شکل (۳-۹) می‌توان فهمید که پیک‌های پراش با ساختار زئولیت Y منطبق بوده و نمونه از درجه کریستالی بالایی برخوردار می‌باشد [۷۷]. همانطور که در شکل (۳-۱۰) مشخص است، الگوی XRD شامل تلفیقی از پیک‌های زئولیت و کربن فعال می‌باشد. همچنین پیک‌های مربوط به زئولیت در این ساختار کامپوزیت نسبت به حالت اولیه جابجا شده‌اند که خود تأییدی بر برهمکنش مناسب و حضور آن در کامپوزیت می‌باشد.



شکل (۳-۸) الگوی پراش XRD برای کربن فعال بدست آمده از پوست گردو



شکل (۹-۳) الگوی پراش XRD برای زئولیت Y

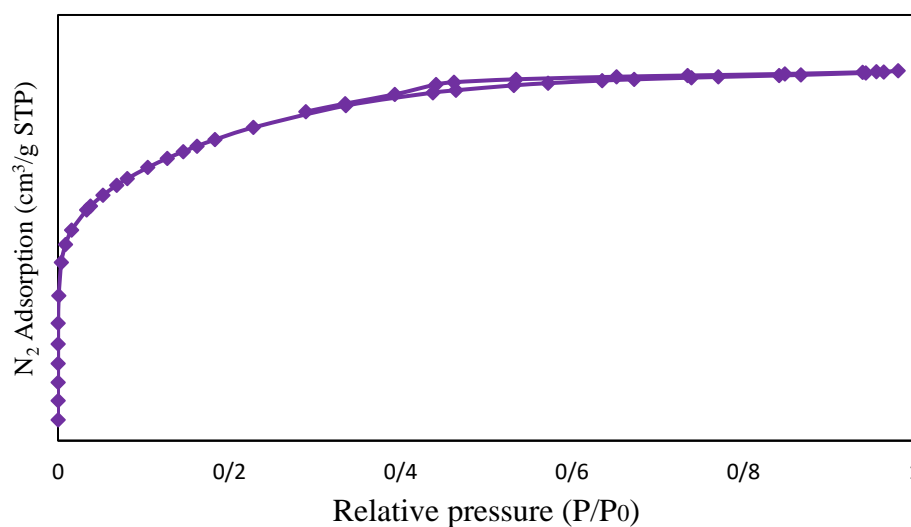


شکل (۱۰-۳) الگوی پراش XRD برای کامپوزیت زئولیت Y - کربن فعال

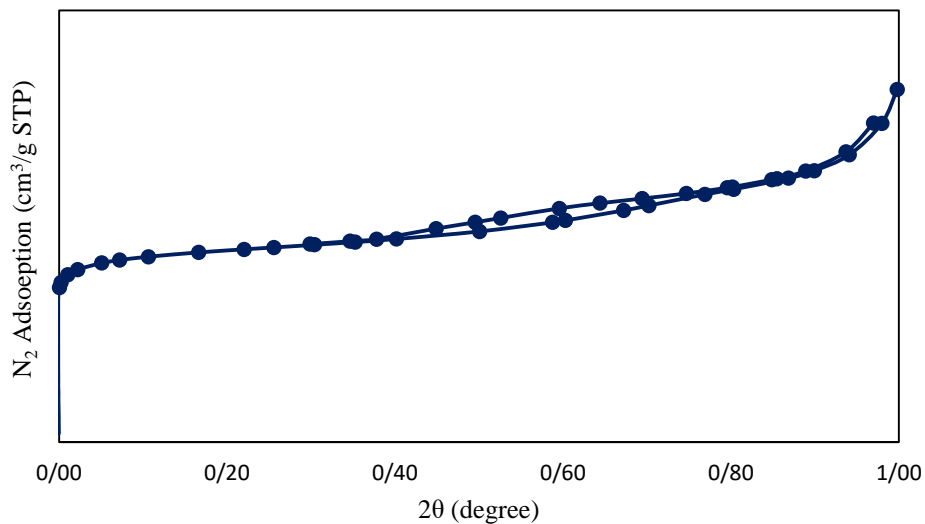
### ۳-۶-۲- بررسی و تحلیل نتایج آزمون جذب- واجذب نیتروژن

ایزوترم‌های جذب- واجذب نیتروژن نمونه‌های مختلف به منظور ارزیابی خصوصیات بافت در شکل‌های (۳-۱۱)، (۳-۱۲) و (۳-۱۳) گزارش شده است. هم‌چنین نتایج آزمون BET در جدول (۳-۴) ذکر شده است. بر اساس طبقه بندی آیوپاک، ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن در شکل (۳-۱۱) ترکیبی از نوع IV و I را برای کربن فعال

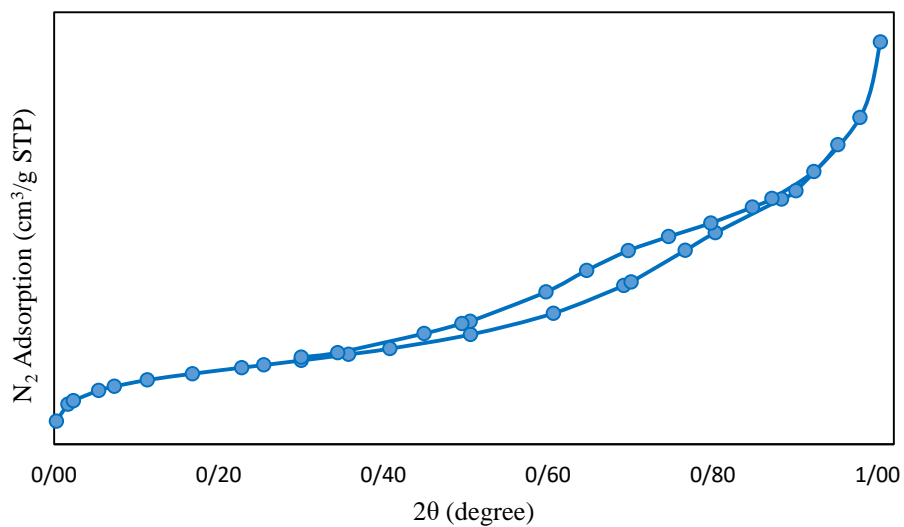
مشخص می‌کند [۷۸]. ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن در شکل (۳-۱۲) برای زئولیت Y نشان دهنده ایزوترم نوع IV می‌باشد که بیانگر کانال‌های مزو حفره منظم می‌باشد [۷۹]. همچنین کامپوزیت زئولیت Y - کربن فعال ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن نوع IV را نشان می‌دهد (شکل (۳-۱۳)). کربن فعال بدست آمده از پوست گردو دارای مساحت سطح قابل توجه  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  ر  $1315$  بود. پس از تشکیل کامپوزیت، میزان مساحت سطح و اندازه حفرات کاهش یافت.



شکل (۳-۱۱) ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن مربوط به کربن فعال



شکل (۱۲-۳) ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن مربوط به زئولیت Y



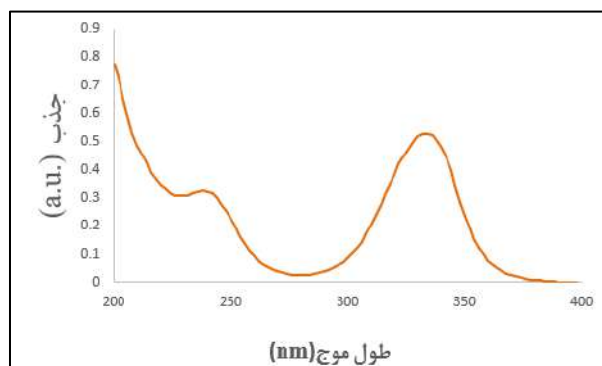
شکل (۱۳-۳) ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن مربوط به کامپوزیت زئولیت Y - کربن فعال

جدول (۳-۴) نتایج بدست آمده از آزمون BET برای نمونه‌های مختلف

| شماره نمونه | نمونه                         | اندازه حفرات (nm) | سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g) |
|-------------|-------------------------------|-------------------|------------------------------|
| ۱           | کربن فعال                     | ۲۰۴               | ۱۳۱۵٫۲                       |
| ۲           | زئولیت Y                      | ۲٫۸               | ۵۱۱٫۷                        |
| ۳           | کامپوزیت زئولیت Y - کربن فعال | ۲۰۱               | ۴۷۶٫۲                        |

### ۳-۶-۳- نتایج حاصل از طیف سنجی جذب مولکولی و طیف سنجی فلورسانس مولکولی

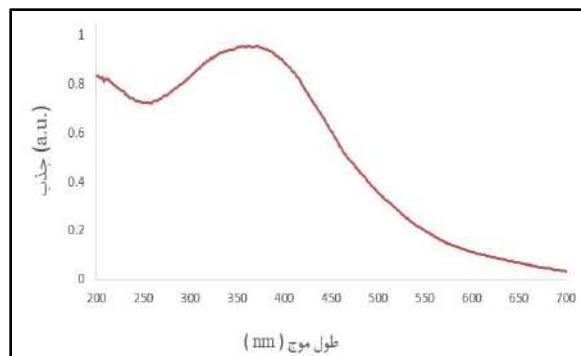
نقاط کوانتومی کربن و نانو صفحات منگنز دی اکسید با استفاده از طیف سنجی جذب مولکولی مورد بررسی قرار گرفت. طیف نقاط کوانتومی کربن در شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است. طیف این نقاط کوانتومی نشان‌دهنده‌ی دو پیک جذب یکی در ۲۳۸ نانومتر و دیگری در ۳۳۴ نانومتر است.



شکل (۳-۱۴) طیف جذب UV-Vis نقاط کوانتومی کربن آلییده شده با نیتروژن و سولفور

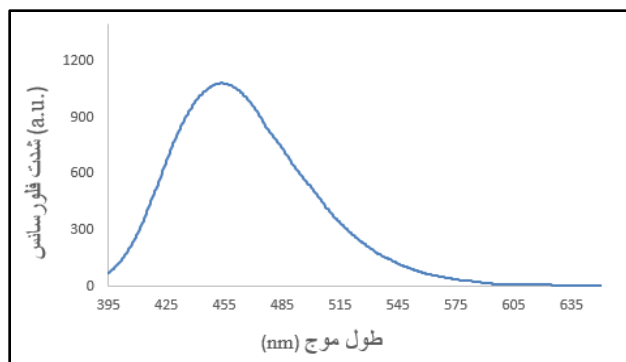
هم‌چنین، طیف جذب نانو صفحات منگنز دی اکسید در شکل (۳-۱۵) دیده می‌شود. این طیف یک جذب گسترده از حدود ۲۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد که پیک جذب در حدود ۳۸۰ نانومتر قرار دارد. این طیف جذب مطابق با خواص جذبی این گروه از نانومواد است.





شکل (۳-۱۵) طیف جذب مربوط نانوصفحات منگنز دی اکسید

طیف فلورسانس نقاط کوانتومی آلاییده شده با نیتروژن و سولفور پس از پیدا کردن طول موج تهییج مناسب (۳۶۰ نانومتر) ثبت گردید. در شکل (۳-۱۶) طیف فلورسانس این نقاط کوانتومی (طول موج تهییج ۳۶۰ نانومتر) دیده می‌شود. پیک نشر این نقاط کوانتومی در ۴۵۴ نانومتر مشاهده شد. باتوجه به داده‌های بدست آمده از طیف جذبی نانوصفحات منگنز دی اکسید و نشر فلورسانس نقاط کوانتومی و همپوشانی بسیار خوب این طیف‌ها با همدیگر، امکان ساخت حسگر با این نانومواد استنباط گردید.

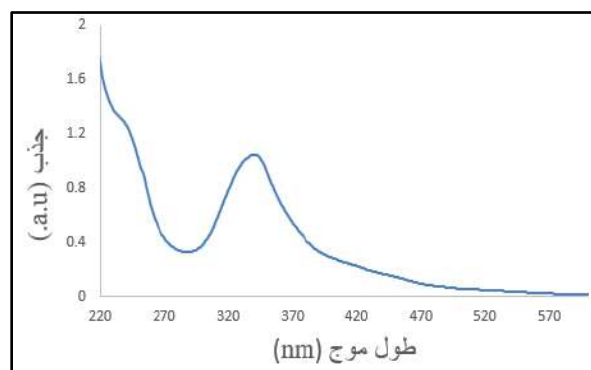


شکل (۳-۱۶) طیف فلورسانس نقاط کوانتومی کربن آلاییده شده با نیتروژن و سولفور



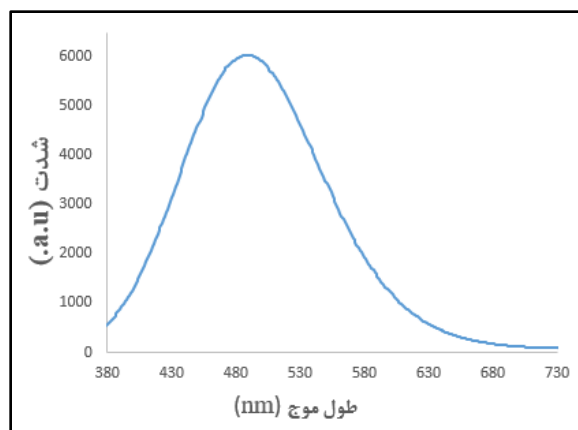
شکل (۳-۱۷) حسگرهای سنتز شده زیر لامپ UV با نشر ۳۶۵ نانومتر

نقاط کوانتومی کربن آلاینده شده با نیتروژن با استفاده از طیف سنجی جذب مولکولی مورد بررسی قرار گرفت. طیف این نقاط کوانتومی کربن در شکل (۳-۱۸) نشان داده شده است. طیف این نقاط کوانتومی نشان‌دهنده‌ی دو پیک جذب یکی در حدود ۲۳۰ نانومتر و دیگری در ۳۳۸ نانومتر است.



شکل (۳-۱۸) طیف جذب Uv-Vis نقاط کوانتومی کربن آلاینده شده با نیتروژن

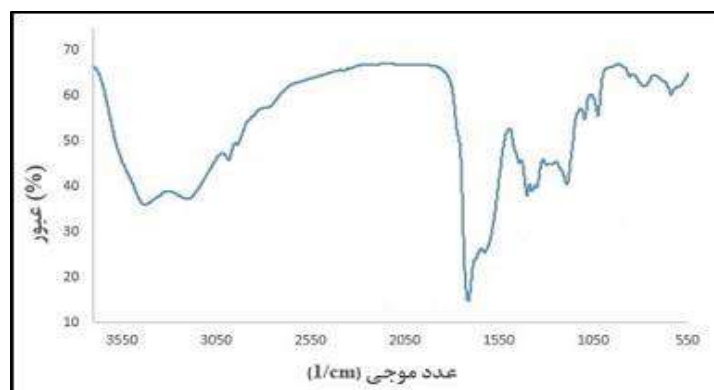
در شکل (۳-۱۹) طیف فلورسانس مربوط نقاط کوانتومی کربن آلاینده شده با نیتروژن دیده می‌شود. این نقاط کوانتومی پیک نشر خوبی در ۴۸۵ نانومتر را از خود نشان دادند.



شکل (۳-۱۹) طیف فلورسانس مربوط نقاط کوانتومی کربن آلاینده شده با نیتروژن

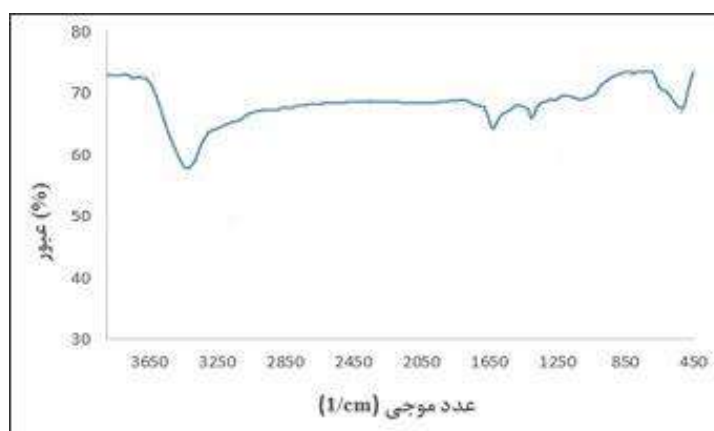
### ۳-۶-۴- بررسی و تحلیل نتایج طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه

به منظور حصول اطمینان از سنتز صحیح و بررسی گروه‌های عاملی موجود در سطح نقاط کوانتومی و نانو صفحات منگنز دی اکسید، با استفاده از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) مورد بررسی قرار گرفتند. این نکته کلیدی را باید در نظر داشت که به دلیل وجود کربن دی اکسید و بخار آب در هوا و فعال بودن هر دو مولکول در طیف سنجی مادون قرمز، جذب هر دوی این مولکول‌ها معمولاً در طیف دیده می‌شود. طیف مربوط به طیف سنجی مادون قرمز نقاط کوانتومی کربن آلاینده شده با نیتروژن و سولفور در شکل (۳-۲۰) نشان داده شده است. در این شکل پیک‌های پهن و بزرگ موجود در  $3416\text{ cm}^{-1}$  و  $3212\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های O-H و N-H است و پیک‌های  $2980\text{ cm}^{-1}$  و  $1712\text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به حرکات کششی گروه‌های C-H و C=O می‌باشد. پیک‌های موجود در  $1620\text{ cm}^{-1}$  و  $1399\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی گروه‌های C=C، C-N و حرکات کششی مربوط به گروه‌های C-S و C-O به ترتیب در  $1199\text{ cm}^{-1}$  و  $1098\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. همچنین، پیک موجود در  $1029\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن مربوط به گروه‌های C-O-C می‌باشد. با توجه به اطلاعات به دست آمده طیف مادون قرمز مربوط به نقاط کوانتومی کربن سنتز صحیح و گروه‌های عاملی موجود در سطح نقاط کوانتومی استنباط می‌گردد [۸۰-۸۲].



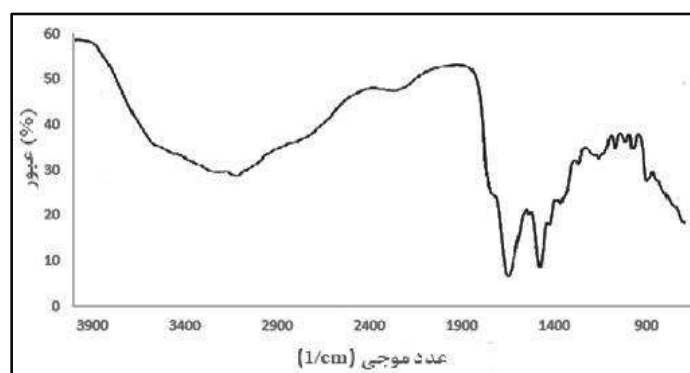
شکل (۳-۲۰) طیف مادون قرمز مربوط به نقاط کوانتومی کربن آلاپیده شده با نیتروژن و سولفور

طیف مربوط به طیف سنجی مادون قرمز نانو صفحات منگنز دی اکسید در شکل (۳-۲۱) دیده می‌شود. پیک موجود در  $3424 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه O-H است. پیک‌های نشان داده شده در  $1624 \text{ cm}^{-1}$  و  $1401 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی گروه‌های O-H می‌باشند. دلیل حضور این پیک‌ها در طیف ناشی از جذب شدن آب در سطح نانو صفحات منگنز دی اکسید است. پیک موجود در  $527 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای گروه Mn-O در ساختار اکتا هدرال  $\text{MnO}_6$  می‌باشد. با توجه به اطلاعات به دست آمده از طیف مادون قرمز صحیح بودن سنتز نانو ساختارهای منگنز دی اکسید استنباط می‌گردد [۸۳].



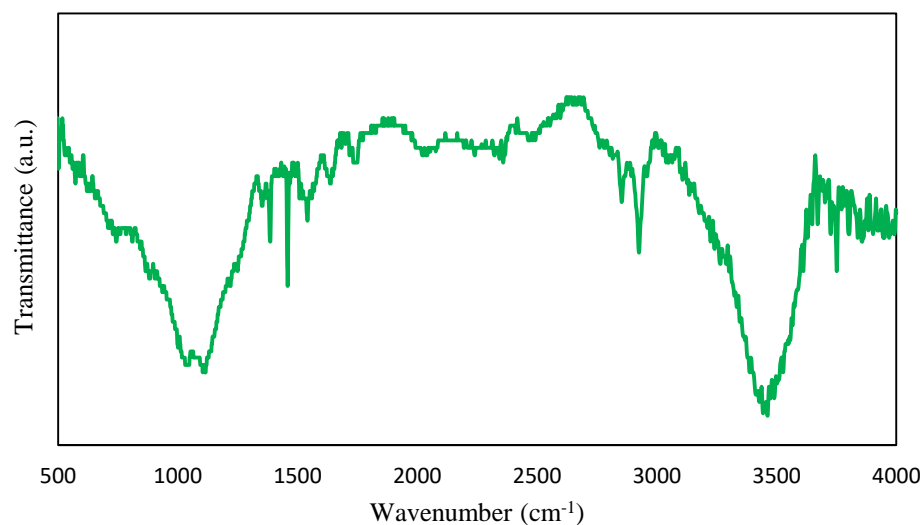
شکل (۳-۲۱) طیف مادون قرمز مربوط نانوصفات منگنز دی اکسید

در شکل (۳-۲۲) طیف مربوط به طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نقاط کوانتومی آلاینده شده با نیتروژن دیده می‌شود. پیک‌های کششی موجود در  $1632\text{ cm}^{-1}$ ،  $1548\text{ cm}^{-1}$  و  $1390\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به گروه‌های  $\text{C}=\text{C}$ ،  $\text{C}-\text{N}$  و  $\text{C}-\text{O}$  است. پیک‌های پهن موجود در محدوده  $3150\text{ cm}^{-1}$ ،  $3028\text{ cm}^{-1}$  و  $2932\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به گروه‌های  $\text{O}-\text{H}$ ،  $\text{N}-\text{H}_2$  و  $\text{C}-\text{H}$  است. این پیک‌ها نشان می‌دهد که سطح نقاط کوانتومی کربن به خوبی با گروه‌های دارای نیتروژن اصلاح شده است [۸۴ و ۸۵].



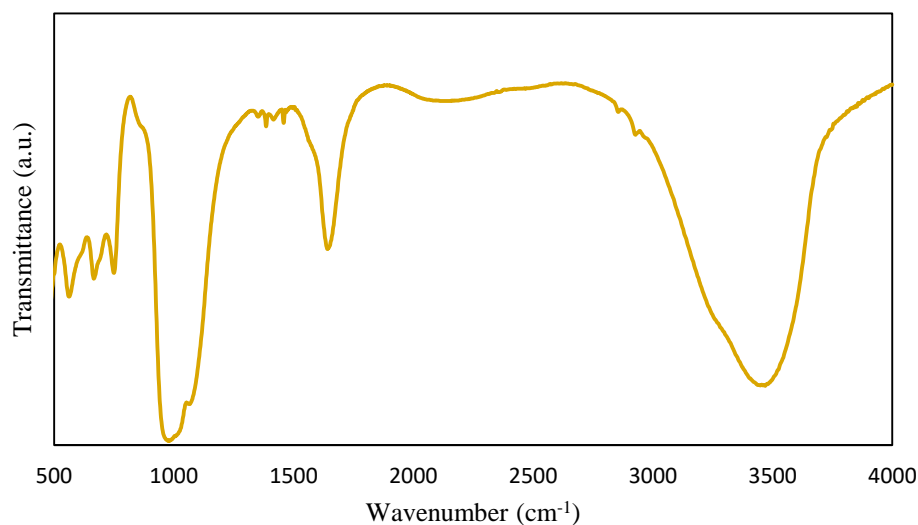
شکل (۳-۲۲) طیف مادون قرمز مربوط به نقاط کوانتومی کربن آلاینده شده با نیتروژن

شکل (۳-۲۳) طیف FT-IR مربوط به کربن فعال بدست آمده از پوست گردو را نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در  $3451\text{ cm}^{-1}$  و  $2368\text{ cm}^{-1}$  نشانگر ارتعاشات کششی گروه عاملی هیدروکسیل ( $\text{OH}$ ) می‌باشد. پیک در  $1630\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی حلقه آروماتیک بوده که ممکن است به دلیل تجزیه پیوندهای  $\text{C}-\text{H}$  برای تشکیل یک گروه  $\text{C}=\text{C}$  پایدارتر در دمای فعال‌سازی بالاتر ایجاد شود. نوارهای جذبی در  $1696$ ،  $1630$ ،  $1459$ ،  $1361$ ،  $1044$  و  $2355\text{ cm}^{-1}$  حضور ارتعاشات کششی پیوندهای  $\text{C}-\text{O}$ ،  $\text{C}-\text{H}$ ،  $\text{C}-\text{C}$ ،  $\text{C}=\text{C}$ ،  $\text{C}-\text{O}$  و  $\text{C}\equiv\text{C}$  را تأیید می‌کنند [۸۶].



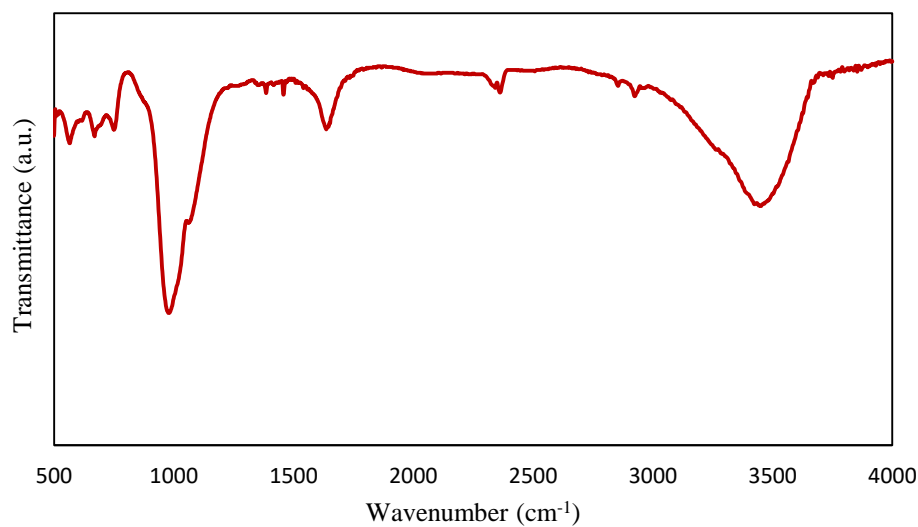
شکل (۳-۲۳) طیف FT-IR مربوط به کربن فعال

طیف FT-IR برای زئولیت Y در شکل (۳-۲۴) نشان داده شده است. فرکانس‌های جذبی زئولیت Y در ۵۷۰، ۷۲۲، ۱۰۱۷، ۱۴۳۲، ۱۶۳۴ و  $3418 \text{ cm}^{-1}$  به خوبی با تحقیقات پیشین مطابقت دارد. پیک په‌ن در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۳۴۱۸ مربوط به ارتعاش کششی OH گروه‌های سیلانول داخلی پیوند داده شده با هیدروژن و ارتعاش کششی هیدروکسیل آب می‌باشد، در حالی که پیک  $1634 \text{ cm}^{-1}$  با ارتعاش خمشی گروه‌های هیدروکسیل آب مطابقت دارد. علاوه بر این، پیک‌ها در ۷۲۲ و  $1017 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های Si-O-Si هستند [۸۸ و ۸۷].



شکل (۳-۲۴) طیف FT-IR مربوط به زئولیت Y

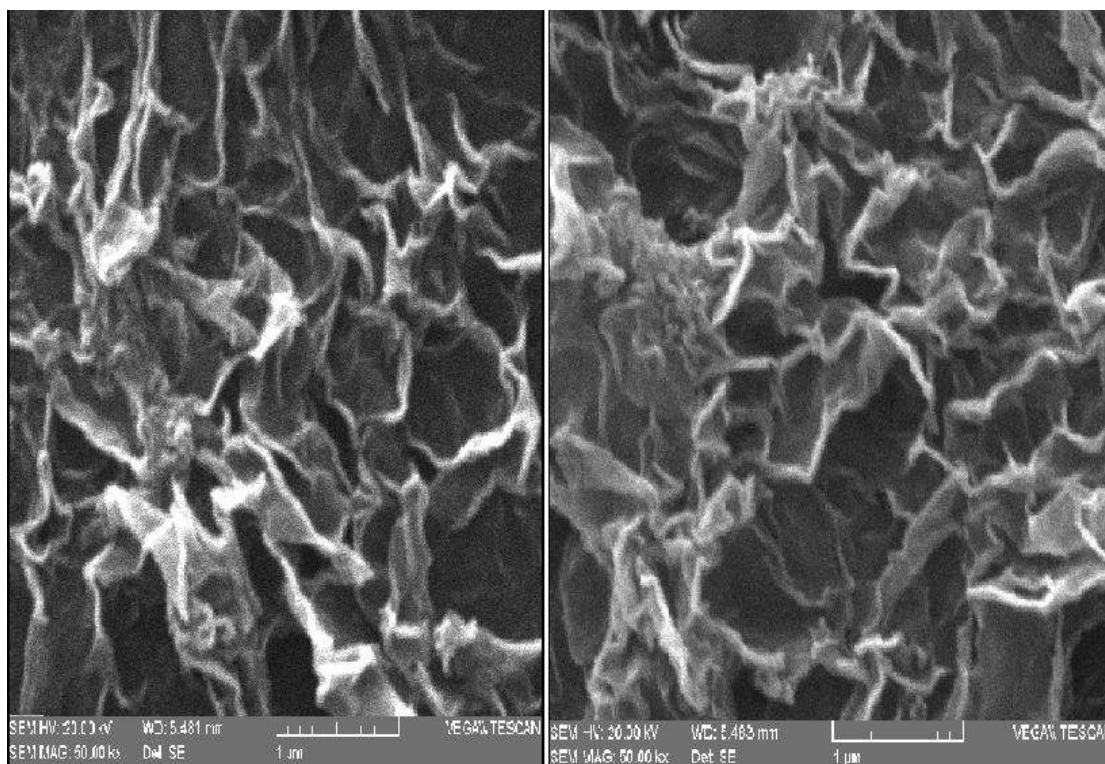
در کامپوزیت زئولیت Y - کربن فعال، طیف مربوط به زئولیت Y قابل مشاهده است (شکل (۳-۲۵)). شدت باندهای کامپوزیت نسبت به زئولیت Y کاهش یافته است که نشان دهنده برهمکنش مؤثر کربن فعال با زئولیت در طی فرایند هیدروترمال می‌باشد. هم‌چنین پیک در  $2355\text{ cm}^{-1}$  احتمالاً مربوط به ارتعاش کششی گروه  $\text{C}\equiv\text{C}$  در کربن فعال می‌باشد.



شکل (۳-۲۵) طیف FT-IR مربوط به کامپوزیت زئولیت Y - کربن فعال

### ۳-۶-۵- بررسی و تحلیل نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی / اسپکتروسکوپی پاشنده انرژی

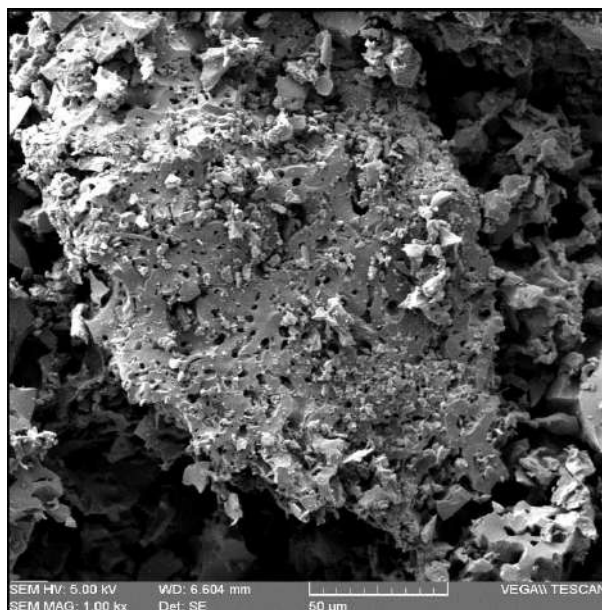
شکل (۳-۲۶) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانو صفحات منگنز دی اکسید است. با توجه به تصاویر ساختار صفحه مانند نانو صفحات منگنز دی اکسید استنباط می‌گردد.



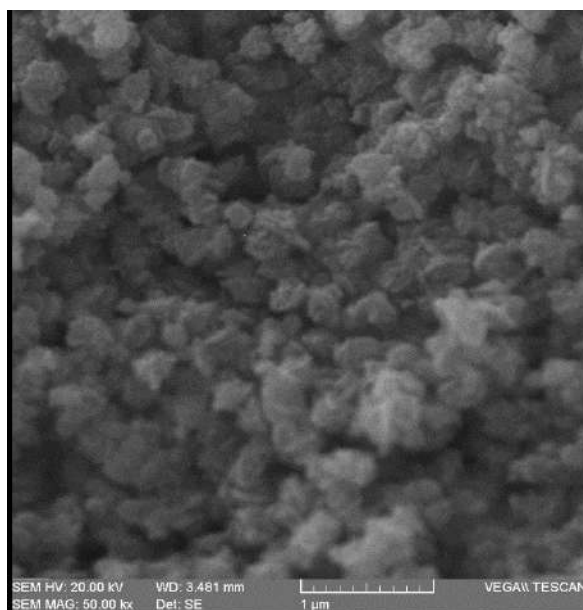
شکل (۳-۲۶) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانو صفحات منگنز دی اکسید

اشکال (۳-۲۷)، (۳-۲۸)، و (۳-۲۹) تصاویر SEM مربوط کربن فعال، زئولیت Y و کامپوزیت زئولیت Y - کربن فعال را نمایش می‌دهند. در شکل (۳-۲۷) ساختار با حفرات زیاد و توزیع منافذ منظم را برای کربن فعال بدست آمده از پوست گردو را نشان می‌دهد. مورفولوژی هشت وجهی به عنوان فاز قالب در شکل (۳-۲۸) برای کریستال-های زئولیت Y به نمایش درآمده است که بیانگر تشکیل مناسب کریستال‌ها به روش هیدروترمال می‌باشد [۸۹]. هم‌چنین شکل (۳-۲۹) برهمکنش مناسب زئولیت و کربن فعال را در کامپوزیت سنتز شده نشان می‌دهد.

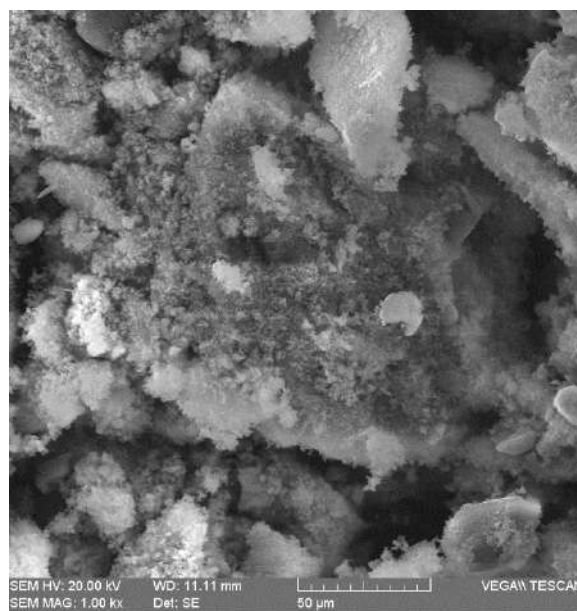




شکل (۲۷-۳) تصویر SEM مربوط به کربن فعال

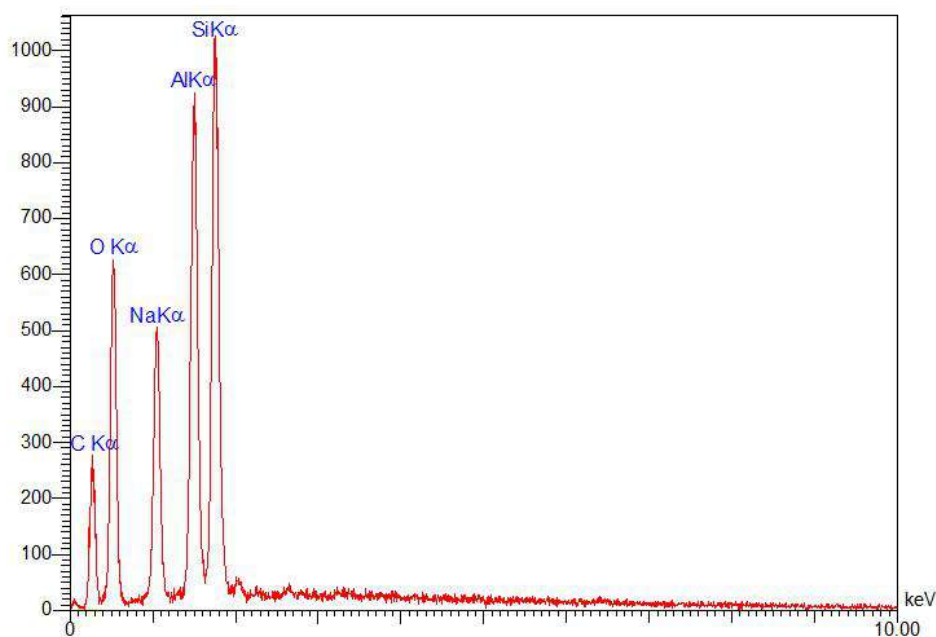


شکل (۲۸-۳) تصویر SEM مربوط به زئولیت Y



شکل (۳-۲۹) کامپوزیت زئولیت Y - کربن فعال

در شکل (۳-۳۰) نتایج آنالیز عنصری بدست آمده از آزمون EDS آورده شده است. حضور عناصر سدیم، آلومینیوم، سیلیسیم، اکسیژن و کربن مهر تأیید دیگری بر تشکیل موفقیت آمیز کامپوزیت زئولیت Y - کربن فعال می‌باشد.



شکل (۳-۳۰) تصویر EDS برای کامپوزیت زئولیت Y - کربن فعال

### ۳-۷- شناسایی فلورسانس فلزات سنگین

به منظور بهبود کارایی و حساسیت حسگر پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند پاسخ‌دهی حسگر سنتز شده بهینه شدند و در ادامه روش بهینه سازی هر پارامتر به طور خلاصه ذکر شده است. تمامی پارامترها به جز پارامترهای بررسی شده ثابت هستند.

#### ۳-۷-۱- بهینه سازی نسبت نقاط کوانتومی کربن - نانوصفحات منگنز دی اکسید

برای این امر ابتدا محلول‌هایی با مقدار ثابت غلظت از نقاط کوانتومی تهیه و با نسبت‌های مختلف از نانو صفحات منگنز دی اکسید مخلوط شد. مخلوط حاصل به مدت ۵ دقیقه در حمام فراصوت و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در شرایط آنکوبه قرار گرفت. سپس طیف فلورسانس مربوطه ثبت گردید. نسبت‌ها به گونه‌ای باید تعیین شود که بیشترین میزان خاموشی فلورسانس محقق گردد. برای این منظور نسبت‌های مختلف نقاط کوانتومی - نانو صفحات منگنز دی اکسید (۱ - ۱,۰۰۲ - ۱,۰۰۵ - ۱,۰۰۸ - ۱,۰۱۲ - ۱,۰۱۴ - ۱,۰۱۷) تهیه شد. مقدار ۱ میلی لیتر از محلول فوق به مقدار ۲ میلی لیتر آب اضافه گردید و سپس با توجه به داده های به دست آمده از طیف فلورسانس نمودار خاموشی نقاط کوانتومی کربن رسم تا نسبت بهینه به دست آید.

#### ۳-۷-۲- بهینه سازی غلظت حسگرها

غلظت هریک از حسگرها برای شناسایی و انجام فرایند حسگری بهینه گردید. حسگر نقاط کوانتومی کربن آلاینده شده با نیتروژن و سولفور - نانو صفحات منگنز دی اکسید (نسبت ۱ - ۰,۱۲) برای شناسایی آرسنیک و حسگر نقاط کوانتومی کربن آلاینده شده با نیتروژن برای شناسایی کادمیوم مورد استفاده قرار گرفت. برای تعیین غلظت بهینه حسگرها غلظت‌های مختلفی از هر حسگر تهیه شده و در معرض یون مدنظر قرار داده شد. به این منظور مقدار ثابت از محلول حسگر با غلظت‌های متفاوت به مقدار مشخص آب دیونیزه دارای مقدار ثابت از یون مدنظر

اضافه شد و طیف فلورسانس حسگر قبل و بعد از اضافه شدن یون مورد نظر با غلظت مشخص ثبت گردید و بیشترین میزان روشن شدن حسگر به عنوان غلظت بهینه در نظر گرفته شد.

### ۳-۷-۳- بهینه سازی pH

تغییر در pH محیط باعث تغییر در برهمکنش حسگرها با یون‌های مورد نظر می‌گردد و می‌تواند موجب سیگنال‌های متفاوت و حتی سیگنال خطا گردد. از طرفی شدت فلورسانس نقاط کوانتومی کربن با تغییر pH محیط ممکن است دستخوش تغییرات شود. برای بررسی و یافتن بیشترین تغییرات در طیف و شناسایی آنالیت در pH متفاوت محلول هر کدام از حسگرها با غلظت‌های مشخص در آب دیونیزه تهیه شد. از طرفی به منظور تهیه بافر با pH متفاوت از بافر فسفات (PBS) با pH=۵ آماده و استفاده گردید و برای تنظیم pH از محلول سود استفاده شد. محلول آرسنیک و کادمیوم با غلظت‌های مشخص تهیه گردید. سپس، حجم مشخص از این محلول‌ها به محلول حاوی حسگر با غلظت مشخص شده در بالا که دارای pH های متفاوت بود اضافه شده و سپس تغییرات طیف فلورسانس قبل و بعد از اضافه شدن آنالیت‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

### ۳-۷-۴- زمان پاسخ دهی

جهت بهینه‌سازی زمان پاسخ دهی هر یک از حسگرها ابتدا محلول دارای غلظت مشخص از هر حسگر تهیه شد و حجم مشخص از محلول دارای غلظت مشخص یون مورد نظر به محلول دارای حسگر و با pH مشخص اضافه گردید و طیف‌های حاصل در زمان‌های مختلف ثبت گردید.

### ۳-۷-۵- رسم منحنی کالیبراسیون

پس از به دست آوردن شرایط بهینه، هریک از حسگرها در معرض آنالیت مدنظر (یون آرسنیک و کادمیوم) قرار داده شدند. ابتدا بدین منظور طیف فلورسانس محلول‌های شاهد با غلظت‌های مشخص بافر و حسگر با دستگاه

اسپکترومتری فلورسانس مولکولی ثبت گردید. سپس هریک از حسگرهای سنتز شده در معرض غلظت‌های مختلف آنالیت مخصوص قرار داده شدند. از نسبت شدت فلورسانس محلول دارای آنالیت (F) به محلول شاهد (F<sub>0</sub>) به عنوان سیگنال تجزیه (F/F<sub>0</sub>) در مقابل غلظت‌های متفاوت یون مدنظر (آرسنیک و کادمیوم) برای رسم نمودار کالیبراسیون استفاده گردید. به منظور شناسایی فلزات سنگین از دستگاه فلورسانس ParkinElmer LS55 استفاده شد.

### ۳-۷-۶- بررسی حد شناسایی

کمترین غلظت و مقدار آنالیت مورد نظر که در شرایط آزمایشگاهی با دقت و صحت قابل قبول با استفاده از دستگاه آنالیزی قابل اندازه‌گیری می‌باشد که حد شناسایی را می‌توان با فرمول زیر به دست آورد.

$$\text{LOQ} = 10S_b/m \quad \text{معادله (۱-۳)}$$

m در این فرمول شیب منحنی کالیبراسیون و S<sub>b</sub> انحراف استاندارد سیگنال‌های شاهد است.

### ۳-۷-۷- گستره خطی

محدوده‌ای که در آن آنالیز قابل انجام است. بازه بین گستره خطی بودن و حد شناسایی را شامل می‌شود.

### ۳-۷-۸- بررسی حد تشخیص

کمترین غلظت و مقدار از آنالیت مورد نظر که به صورت کمی با دستگاه آنالیز کننده قابل شناسایی می‌باشد. که با فرمول زیر قابل محاسبه است.

$$\text{LOD} = 3S_b/m \quad \text{معادله (۲-۳)}$$

m در این فرمول شیب منحنی کالیبراسیون و S<sub>b</sub> انحراف استاندارد سیگنال‌های شاهد است.

### ۳-۸- مطالعات جذبی

جهت حذف فلزات آرسنیک و کادمیوم، محلول‌های استاندارد ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد. محلول مادر آرسنیک و کادمیوم به ترتیب از نمک‌های سدیم آرسنیت و کادمیوم نیترات و با مقادیر محاسبه شده مناسب آن‌ها بدست آمدند. در سیستم بچ<sup>۱</sup>، مقدار مشخصی از جاذب برای آزمایشات مربوط به حذف فلزات با استفاده از ترازوی دیجیتالی وزن گردید. جاذب به درون بشرها منتقل و مقدار ۱۰ میلی لیتر از محلول‌ها با غلظت‌های تعیین شده از محلول مادر به آن‌ها اضافه گردید. این محلول‌ها بر روی هیتر با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفتند. بعد از انجام واکنش‌های جذب سطحی، محلول فیلتر شده و غلظت فلزات با استفاده از دستگاه پلاسما جفت شده القایی- طیف سنج جرمی<sup>۲</sup> (ICP-MS) اندازه گیری گردید. به منظور محاسبه درصد حذف و ظرفیت جذب از روابط (۱-۳) و (۲-۳) استفاده شد.

$$R\% = C_i - C_e / C_i \times 100 \quad \text{معادله (۱-۳)}$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{M} \times V \quad \text{معادله (۲-۳)}$$

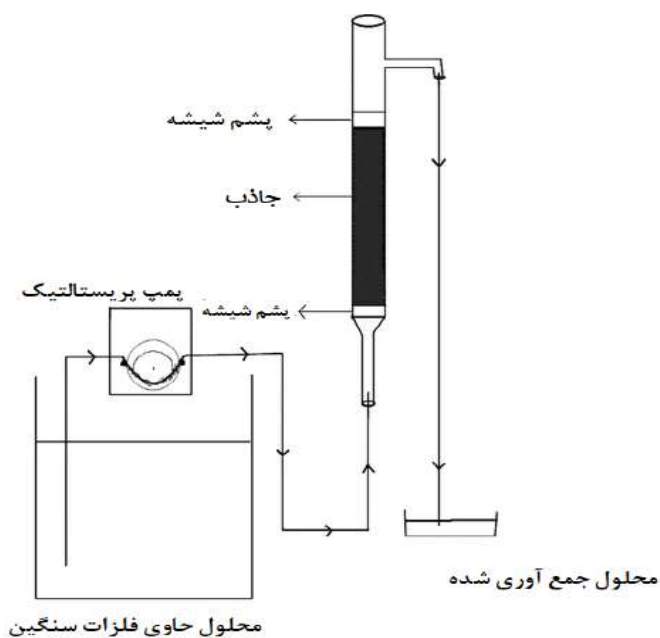
$C_i$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و نهایی آلاینده ( $\mu\text{g/L}$ )،  $M$  جرم جاذب (g) و  $V$  حجم محلول (L) می‌باشد.

در این پروژه اثر پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند جذب سطحی شامل زمان، غلظت، دوز جاذب و pH بررسی و بهینه شدند.

<sup>1</sup> Batch

<sup>2</sup> Inductively coupled plasma- mass spectrometry

به منظور انجام آزمایشات جذب سطحی در سیستم پیوسته، از ست‌آپی که در شکل (۳-۳۱) نشان داده شده است، استفاده گردید. عملیات ستون بستر ثابت با استفاده از ستون‌های شیشه‌ای بوروسیلیکات به قطر داخلی ۱ سانتی‌متر و طول ۵۰ سانتی‌متر انجام شد. ستون با مقادیر مختلف جاذب سنتز شده، پر شد تا به ارتفاعات مختلف دست یابد. به منظور جلوگیری از شناور شدن جاذب از خروجی، از پشم شیشه بین دو لایه جاذب استفاده گردید.



شکل (۳-۳۱) ست‌آپ مورد استفاده در حذف فلزات سنگین به روش پیوسته

## فصل چهارم

# نتایج آزمون‌های شناسایی و حذف فلزات سنگین از محیط آبی



**۴-۱- مقدمه**

در این فصل کلیه نتایج حاصل از شناسایی و جذب فلزات سنگین شامل آرسنیک و کادمیوم با استفاده از حسگرها و جاذب‌های مختلف ارائه شده است و کارایی نقاط کوانتومی و جاذب‌ها تحت شرایط مختلف تفسیر خواهد شد. پارامترهای مؤثر بر فرایند شناسایی و جذب فلزات سنگین مورد مطالعه قرار گرفته و مقدار بهینه تمامی پارامترها گزارش شده است.

**۴-۲- حسگر یون آرسنیک**

پس از حصول اطمینان از پاسخ‌دهی حسگرها به یون‌های مدنظر ( آرسنیک و کادمیوم) متغیرهای مؤثر بر فرایند حسگری از جمله نسبت مقدار نقاط کوانتومی کربن به نانو صفحات منگنز دی اکسید (برای حسگر یون آرسنیک)، غلظت حسگر، pH محلول برای امر شناسایی یون آرسنیک و زمان پاسخ‌دهی جهت شناسایی آنالیت بهینه‌سازی گردیده است. در ادامه نیز به نتایج به دست آمده از کاربرد حسگر پرداخته شده است.

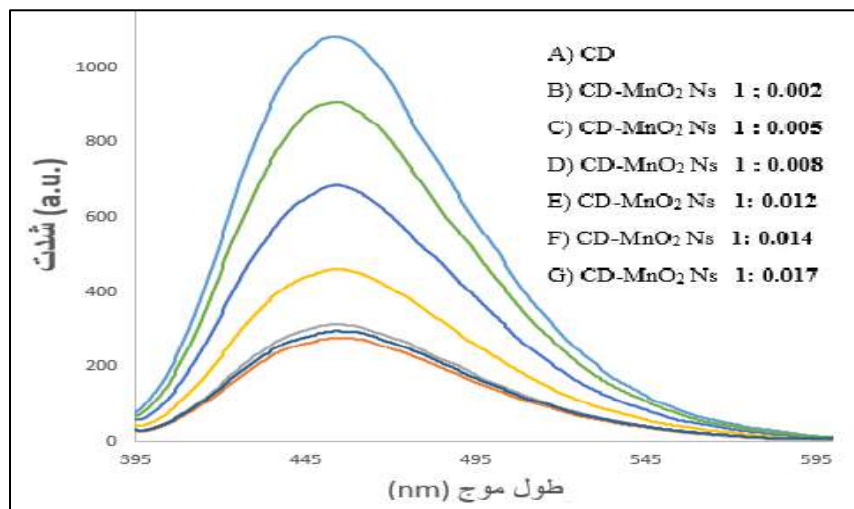
**۴-۲-۱- بهینه‌سازی حسگر یون آرسنیک**

جهت شناسایی یون آرسنیک در محیط‌های آبی از حسگر دو جزئی نقاط کوانتومی کربن آلاینده شده با سولفور و نیتروژن و کامپوزیت شده با نانوصفحات منگنز دی اکسید استفاده شد. در ادامه بهینه‌سازی متغیرهای مؤثر بر فرایند حسگری یون آرسنیک با این حسگر آورده شده است.

**۴-۲-۱-۱- بهینه‌سازی نسبت نقاط کوانتومی کربن- نانو صفحات منگنز دی اکسید**

همانطور که در فصل سوم توضیح داده شد، مقدار ثابت از نقاط کوانتومی کربن ( غلظت ۴۰ ppm) با غلظت‌های متفاوت از نانو صفحات منگنز دی اکسید مخلوط شد و در شرایط آنکوبه قرار گرفت (نسبت‌ها: ۱ - ۰٫۰۰۲ ، ۱ - ۰٫۰۰۵ ، ۱ - ۰٫۰۰۸ ، ۱ - ۰٫۰۱۲ ، ۱ - ۰٫۰۱۴ و ۱ - ۰٫۰۱۷). سپس، طیف فلورسانس حسگر تهیه و ثبت گردید. حسگرهایی از نوع پاسخ روشن، خاموش و روشن، باید غلظت گونه خاموش کننده (نانوصفحات منگنز دی

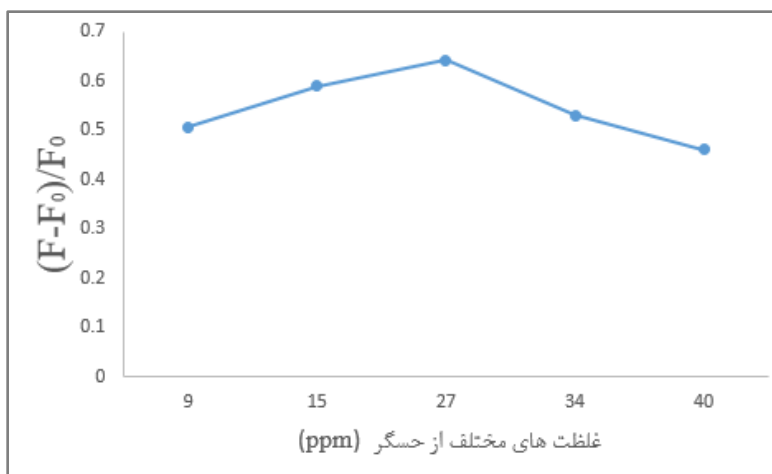
اکسید) به گونه‌ای تعیین شود که بیشترین میزان خاموشی را فراهم گردد. با توجه به طیف‌های فلورسانس ثبت شده، نسبت ۱ - ۰.۱۲ ر به عنوان نسبت بهینه انتخاب گردید. علت این انتخاب این بود که با افزایش غلظت نانو صفحات منگنز دی اکسید از این نسبت به نسبت‌های بالاتر میزان خاموشی حسگر تغییر چندانی نداشت. طیف فلورسانس به دست آمده در شکل (۱-۴) دیده می‌شود.



شکل (۱-۴) طیف حسگر یون آرسنیک در حضور غلظت‌های متفاوت از نانو صفحات منگنز دی اکسید

#### ۴-۲-۱-۲-۴- اثر غلظت حسگر

پس از بهینه‌سازی نسبت نقاط کوانتومی کربن به نانوصفات منگنز دی اکسید (۱ - ۰.۱۲)، اثر غلظت حسگر مورد بررسی قرار گرفت که برای این منظور غلظت‌های متفاوت از نقاط کوانتومی کربن (۹-۴۰ ppm) با نسبت مشخص شده در معرض یون آرسنیک قرار گرفت. مقدار یک میلی لیتر از حسگر با غلظت‌های ذکر شده در بالا به ۲ میلی لیتر از آب دیونیزه با غلظت ثابت آرسنیک ۲۴ ppb اضافه گردید. با توجه به داده‌های به دست آمده بیشترین میزان پاسخ حسگر (روشن شدن) در غلظت ۲۷ ppm دیده شد که به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید. شکل (۲-۴) داده‌های به دست آمده از تاثیر غلظت حسگر بر فرایند شناسایی آرسنیک را نشان می‌دهد.

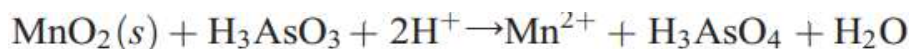


شکل (۲-۴) نمودار تغییرات شدت فلورسانس حسگر در حضور آرسنیک و غلظت های متفاوت حسگر

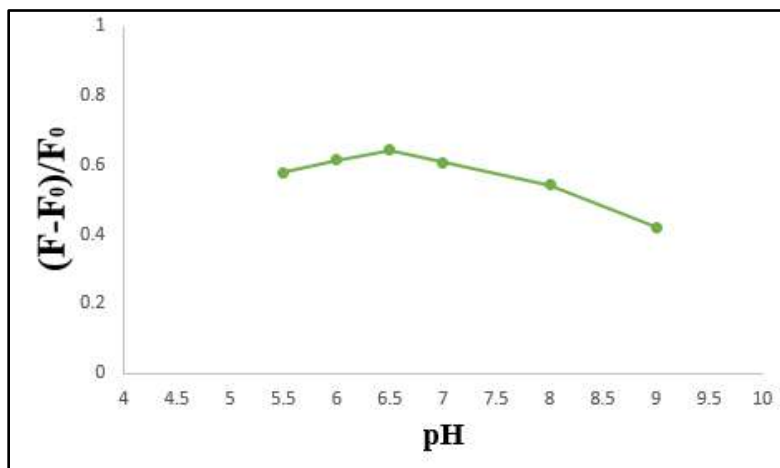
#### ۴-۲-۱-۳- بهینه سازی pH

همانطور که در فصل ۳ توضیح داده شد، حسگرها در pH مختلف در معرض آنالیت‌ها قرار گرفتند و قبل و بعد از اضافه شدن یون مدنظر (در اینجا حسگر شناسایی یون آرسنیک) طیف فلورسانس حسگر ثبت گردید. مقدار ۱ میلی لیتر از حسگر با ۲ میلی لیتر محلول آرسنیک (غلظت ثابت) با pHهای متفاوت مخلوط شده و طیف‌های مربوطه ثبت گردید. داده‌های به دست آمده حاکی از این هستند که بیشترین میزان روشن شدن حسگر در پاسخ به آنالیت در pH= ۶٫۵ رخ داده است. علت این مشاهدات را می‌توان به موارد زیر نسبت داد:

در محیط‌های اسیدی قوی معمولاً شدت نقاط کوانتومی پایین می‌آید و همین امر می‌تواند سیگنال روشن شدن حسگر را کاهش دهد. در محیط‌های بازی نیز به دلیل اینکه احتمال تبدیل As(III) به As(V) وجود دارد و می‌تواند فرایند حسگری را تحت تاثیر قرار دهد و سیگنال روشن شدن کاهش یابد. از طرفی برهمکنش یون آرسنیک با نانو صفحات منگنز دی اکسید با توجه به معادله شیمیایی زیر نیاز به محیط‌های اسیدی برای انجام واکنش دارد.



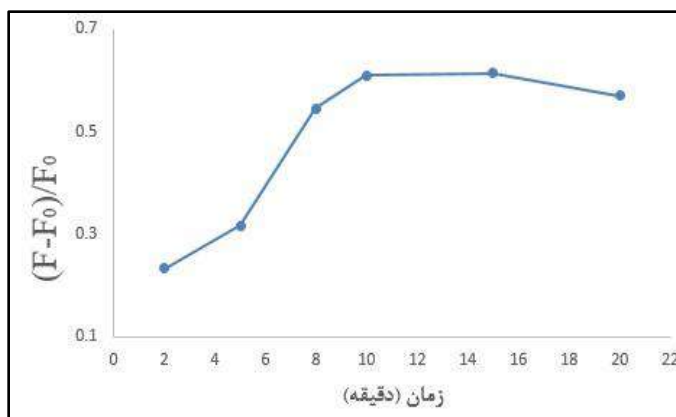
با توجه به موارد گفته شده، مشاهدات و داده‌های به دست آمده قابل توجه هستند. شکل (۳-۴) داده‌های به دست آمده از تاثیر pH بر کارایی حسگر را نشان می‌دهد.



شکل (۳-۴) نمودار تاثیر pH بر کارایی حسگر در حضور آرسنیک با غلظت ثابت

#### ۴-۱-۲-۴- بهینه سازی زمان

جهت بهینه‌سازی زمان پاسخ‌دهی حسگر، یک میلی لیتر از محلول حاوی حسگر به دو میلی لیتر محلول دارای غلظت ثابت آرسنیک اضافه گردید و در زمان‌های مختلف طیف فلورسانس مربوطه ثبت گردید. با توجه به داده های به دست آمده، تا زمان ۱۰ دقیقه روند افزایش پاسخ حسگر مشاهده شد (شکل (۴-۴)). علت این امر را می‌تواند به زمان بر بودن فرایند اکسایش-کاهش بین نانوصفحات منگنز دی اکسید و یون آرسنیک نسبت داد. با توجه به داده‌های به دست آمده، زمان ۱۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای پاسخ‌دهی حسگر انتخاب گردید.



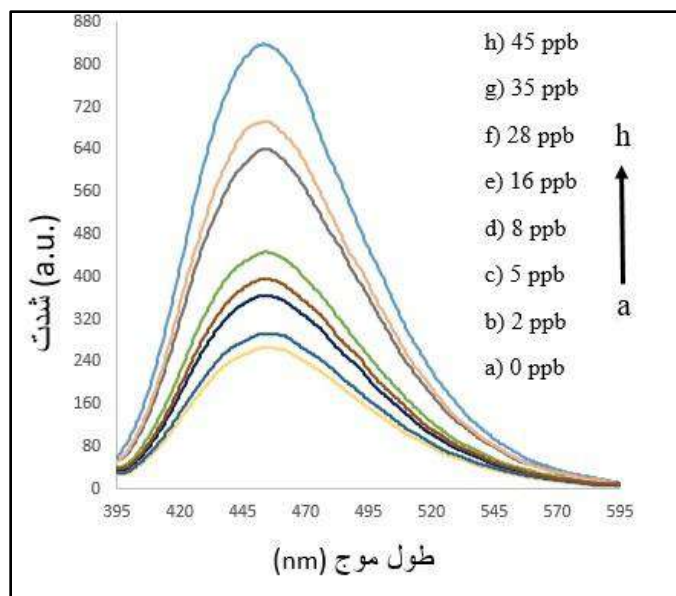
شکل (۴-۴) نمودار زمان پاسخ دهی حسگر به یون آرسنیک

#### ۴-۲-۲- نتایج حاصل از بررسی کاربرد حسگر سنتز شده در شناسایی یون آرسنیک

پس از بهینه‌سازی متغیرهای مؤثر در فرایند حسگری نقاط کوانتومی کربن آلائیده شده با سولفور و نیتروژن - نانو صفحات منگنز دی اکسید، کاربرد این حسگر در امر شناسایی یون آرسنیک مورد بررسی قرار گرفت.

#### ۴-۲-۲-۱- رسم منحنی کالیبراسیون

پس از آنکه عوامل مؤثر بر پاسخ دهی حسگر (نقاط کوانتومی کربن - نانوصفحات منگنز دی اکسید) بهینه گردید، حسگر سنتز شده در معرض غلظت‌های مختلف از یون آرسنیک قرار گرفت و پاسخ دستگاه ثبت شد. سپس منحنی کالیبراسیون در شرایط بهینه رسم گردید. همانطور که در شکل (۴-۵) دیده می‌شود، بیشترین میزان نشر حسگر در ۴۵۴ نانومتر بوده و با افزایش غلظت یون آرسنیک فلورسانس حسگر افزایش یافته است. شکل (۴-۵) نمودار تغییرات شدت فلورسانس حسگر در حضور غلظت‌های مختلف یون آرسنیک در شرایط بهینه را نشان می‌دهد.



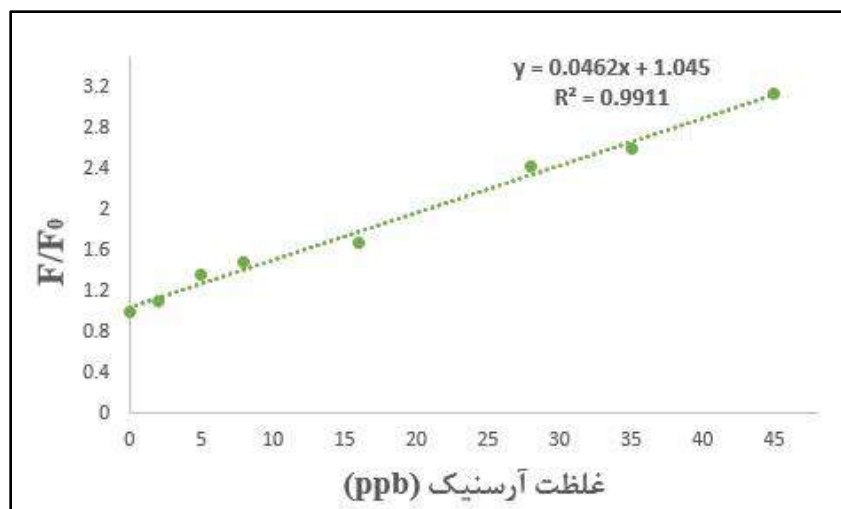
شکل (۴-۵) نمودار تغییرات شدت فلورسانس حسگر در حضور غلظت‌های مختلف یون آرسنیک

#### ۴-۲-۲-۲-۴- گستره خطی

برای به دست آوردن گستره خطی، حد تشخیص و حد شناسایی منحنی کالیبراسیون تحت شرایط بهینه با استفاده از معادله (۴-۱) رسم گردید. گستره خطی حسگر ناحیه‌ای است که در آن آنالیز قابل انجام بوده و پاسخ حسگر به غلظت آنالیت خطی می‌باشد. در شکل (۴-۶) منحنی کالیبراسیون مربوط به اندازه‌گیری آرسنیک با استفاده از حسگر در شرایط بهینه آورده شده است و پاسخ حسگر در محدوده‌ی بین ۲-۴۵ ppb خطی می‌باشد.

$$F/F_0 = K_{ec} [m] + 1$$

معادله (۴-۱)



شکل (۴-۶) نمودار کالیبراسیون حسگر در حضور غلظت‌های مختلف آرسنیک

#### ۴-۲-۳- حد شناسایی و حد تشخیص

همانطور که در فصل سوم در مورد حد شناسایی و تشخیص توضیح داده شد، ابتدا برای به دست آوردن حد شناسایی و تشخیص ۵ نمونه شاهد با مقدارهای مشخص و بهینه از حسگر تهیه گردید و تحت شرایط بهینه پاسخ حسگر ثبت شد. پس از محاسبه میزان انحراف استاندارد مربوط به نمونه‌های شاهد، حد تشخیص و حد شناسایی با استفاده از معادلات زیر محاسبه گردید.

$$LOD = 3S_b/m$$

معادله (۴-۲)

مقدار حد تشخیص با استفاده از معادله (۴-۲) معرفی شده در فصل سوم، ۱۰۳ ppb محاسبه شد.

$$LOQ = 10S_b/m$$

معادله (۴-۳)

حد شناسایی نیز با استفاده از معادله (۴-۳)، مقدار ۳۴۳ ppb محاسبه گردید.

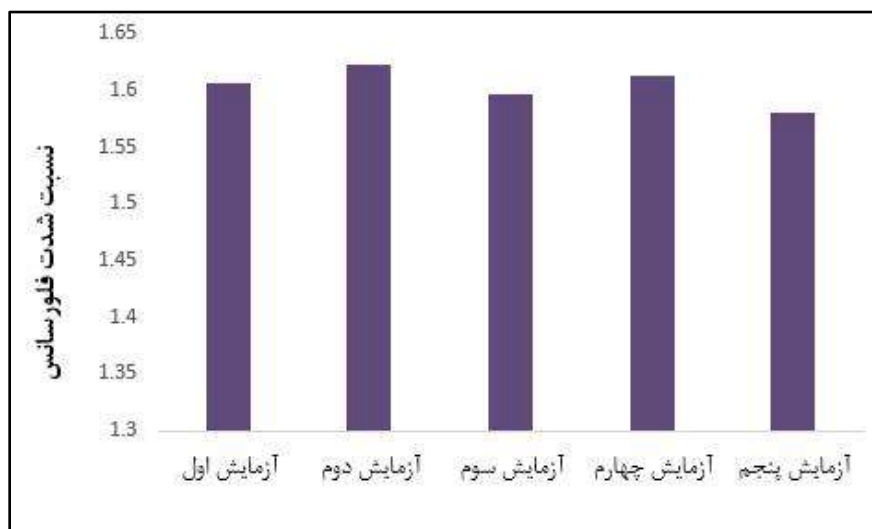
## ۴-۲-۲-۴- بررسی تکرارپذیری روش

جهت بررسی تکرارپذیری حسگر در یک روز کاری و در ساعت‌های مختلف حسگر مورد نظر در شرایط بهینه برای شناسایی آرسنیک مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور حسگر با مقدار بهینه در معرض ۳۵ ppb از یون آرسنیک قرار داده شد. نمودار میله‌ای نشان داده شده در شکل (۴-۷) نتایج حاصل از تکرارپذیری روش را نشان می‌دهد. نتایج در شرایط یکسان و در یک روز کاری به دست آمده که نمودار نشان دهنده تکرارپذیری خوب حسگر و روش اندازه‌گیری است. همچنین، انحراف استاندارد نسبی بر اساس محاسبات برابر ۱٫۰۱ با استفاده از معادله (۴-۴) بدست آمد. که اثبات کننده‌ی تکرارپذیری خوب روش است.

$$RSD = (S/X_m) * 100$$

معادله (۴-۴)

در معادله بالا RSD انحراف استاندارد نسبی،  $X_m$  میانگین داده‌ها، S انحراف استاندارد می‌باشد.

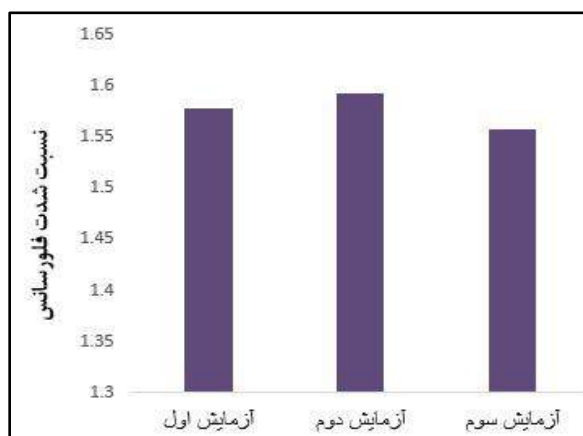


شکل (۴-۷) بررسی تکرارپذیری حسگر آرسنیک در یک روز کاری و در ساعت‌های مختلف



#### ۴-۲-۵- بررسی تکثیرپذیری حسگر

جهت بررسی تکثیرپذیری حسگر در سه روز کاری مختلف تکرارپذیری روش و فرایند حسگری مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور مقدار بهینه از حسگر در معرض ۳۵ ppb آرسنیک قرار گرفت و سپس نتایج حاصل به صورت نمودار میله‌ای در شکل (۴-۸) ارائه شد. با توجه به نتایج به دست آمده حسگر از تکرارپذیری مناسبی برخوردار بوده و میزان انحراف استاندارد نسبی برابر ۱٫۱۲ محاسبه شد که اثبات کننده تکثیرپذیری خوب روش و فرایند حسگری است.



شکل (۴-۸) تکثیر پذیری حسگر یون آرسنیک در سه روز کاری مختلف

#### ۴-۲-۶- بررسی نمونه‌های حقیقی

برای این منظور ابتدا دو نمونه از آب (لوله کشی شهری، آب چاه) تهیه شد، سپس هر دوی این نمونه‌ها با استفاده از فیلتر سرسرنگی ( $0.22 \mu\text{m}$ ) فیلتر شدند. سپس مقدار ۱۰۰ میکرولیتر از هر کدام از نمونه‌ها به محلول حسگر در شرایط بهینه اضافه گردید. سپس، مقدار مشخص یون آرسنیک به محلول فوق اضافه گردید تا غلظت آرسنیک موجود در حضور حسگر ۳۵ ppb باشد. شدت فلورسانس محلول اندازه‌گیری شد و درصد بازیابی با توجه به فرمول زیر محاسبه گردید. نتایج حاصل در جدول (۴-۱) دیده می‌شود.

$$\text{معادله (۴-۵)} \quad 100 \times (\text{مقدار اسپایک شده}) / (\text{مقدار مشاهده شده}) = \text{درصد بازیابی}$$

جدول (۴-۱) درصد بازیابی در بررسی نمونه‌های حقیقی

| نمونه      | مقدار آرسنیک افزوده شده<br>(میکروگرم برلیتر) | مقدار اندازه‌گیری شده<br>(میکروگرم برلیتر) | درصد بازیابی |
|------------|--|--|--------------|
| آب دیونیزه | ۳۵   | ۳۴٫۳                                       | ۹۸           |
| آب شهری    | ۳۵   | ۳۶٫۵                                       | ۱۰۴٫۲        |
| آب چاه     | ۳۵   | ۳۷٫۱                                       | ۱۰۶          |

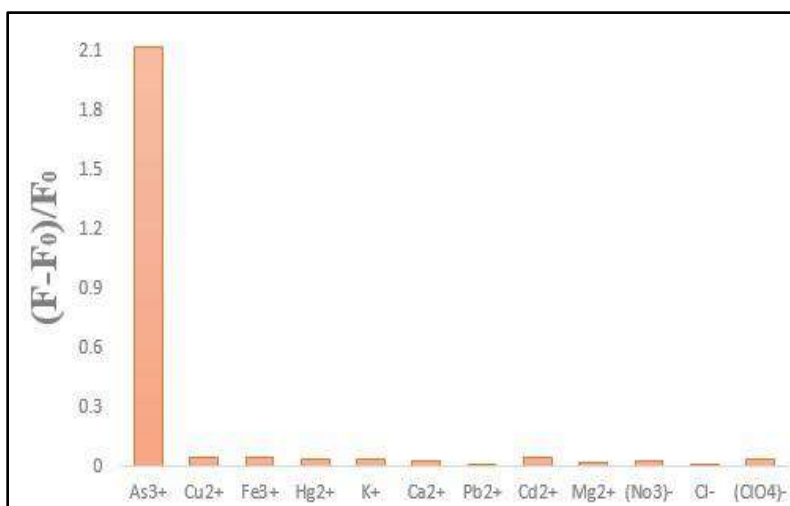
#### ۴-۲-۲-۷- بررسی تأثیر گونه‌های تداخلگر در فرایند حسگری یون آرسنیک

حد تداخل در پاسخ حسگر به معنی تأثیرگذاری در پاسخ حسگر به یون آنالیت مورد نظر در حضور یون‌های دیگر است. همواره هنگام اندازه‌گیری و شناسایی یون‌های فلزات سنگین در محیط‌های آبی با حضور یون‌هایی به جز آنالیت مواجه هستیم که این امر می‌تواند در اندازه‌گیری‌ها و شناسایی آنالیت مورد نظر خطا ایجاد کند. پس از بهینه‌سازی‌های انجام شده، مقدار بهینه از حسگر در آب دیونیزه تهیه گردید و سپس این حسگر در معرض سایر یون‌ها با احتمال تداخل با غلظت ۱۰ برابر بیشتر از آنالیت مورد نظر (غلظت آرسنیک ۴۵ ppb) قرار گرفت و نتایج به دست آمده ثبت گردید. زمانی به یک یون موجود در زمینه‌ی اندازه‌گیری یون تداخلگر گفته می‌شود که تغییرات شدت فلورسانس در حضور یون تداخلگر و در عدم حضور یون تداخلگر بیشتر از ۵ درصد باشد. با توجه به اندازه‌گیری‌های انجام شده، داده‌های به دست آمده در شکل (۴-۹) به صورت نمودار میله‌ای دیده می‌شود. درصد خطای نسبی بر اساس معادله زیر به دست می‌آید.

$$\%RE = ((F - F_0)/F_0) \times 100$$

معادله (۴-۶)

در معادله‌ی بالا  $F$  شدت فلورسانس در حضور یون تداخلگر،  $F_0$  شدت فلورسانس در عدم حضور یون تداخلگر می‌باشد. هیچ کدام از یون‌های مورد بررسی در محدوده غلظتی گفته شده تغییرات شدت فلورسانس حسگر را بیشتر از ۵ درصد تغییر ندادند که این امر نشان دهنده گزینش پذیر بودن حسگر نسبت به یون آرسنیک می‌باشد و به وسیله این حسگر می‌توان به خوبی یون‌های آنالیت را مورد شناسایی و غلظت سنجی قرار داد.

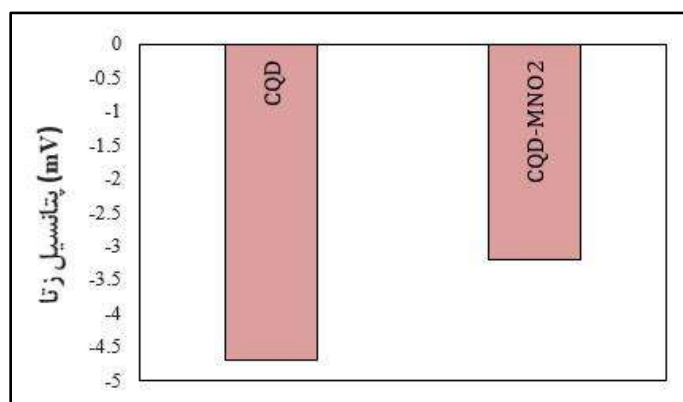


شکل (۴-۹) بررسی تاثیر یون‌های تداخلگر بر پاسخ حسگر یون آرسنیک

#### ۴-۲-۲-۸- بررسی مکانیسم شناسایی یون آرسنیک با حسگر

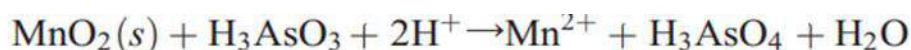
ابتدا به علت خاموشی نقاط کوانتومی کربن پرداخت خواهد شد که خاموشی نقاط کوانتومی کربن با همکاری دو نوع مکانیسم خاموشی به وقوع می‌پیوندد. اولین مکانیسم خاموشی اثر فیلتر داخلی می‌باشد که از همپوشانی طیف جذبی UV-Vis نانو صفحات منگنز دی اکسید و نشر نقاط کوانتومی کربن می‌توان به این اثر پی برد. دلیل دیگری برای خاموشی مکانیسم فورستر است که در اینجا به علت همپوشانی طیف نشری نقاط کوانتومی کربن با طیف جذبی نانو صفحات منگنز دی اکسید، نقاط کوانتومی کربن به عنوان دهنده انرژی عمل می‌کند و صفحات منگنز

دی اکسید به عنوان پذیرنده انرژی حضور دارند. داده‌های به دست آمده از پتانسیل زتا برهمکنش الکترواستاتیکی بین نانو صفحات منگنز و نقاط کوانتومی کربن را تأیید می‌کند. وجود برهمکنش الکترواستاتیکی بین این دو گروه نانومواد نشان می‌دهد که فاصله گونه گیرنده - پذیرنده انرژی به اندازه کافی نزدیک است که این امر وجود مکانیسم فورستر را تأیید می‌کند. داده‌های مربوط به پتانسیل زتا در شکل (۴-۱۰) به صورت نمودار میله‌ای دیده می‌شود.



شکل (۴-۱۰) داده‌های مربوط به پتانسیل زتا

مقدار میانگین پتانسیل زتا برای نقاط کوانتومی کربن برابر  $4.7 \text{ mV}$  - و در حضور نقاط کوانتومی کربن و نانو صفحات منگنز دی اکسید  $3.2 \text{ mV}$  - به دست آمده است. با توجه به مقادیر به دست آمده از اندازه‌گیری پتانسیل زتا، می‌توان نتیجه گرفت که تغییرات پتانسیل زتا در حضور نانوصفحات منگنز دی اکسید نشان دهنده برهمکنش الکترواستاتیک و وقوع خاموشی فورستر می‌باشد. با توجه به مطالب گفته شده، دو نوع مکانیسم خاموشی در امر خاموش کردن نقاط کوانتومی کربن فعال هستند اما علت روشن شدن دوباره نقاط کوانتومی پس از اضافه شدن آنالیت مورد نظر را می‌توان به واکنش اکسایش-کاهش بین آنالیت و نانو صفحات منگنز دی اکسید نسبت داد که معادله واکنش آن در زیر دیده می‌شود.



با توجه به معادله واکنش، مصرف شدن نانوصفحات منگنز دی اکسید و تبدیل شدن  $\text{MnO}_2$  به  $\text{Mn(II)}$  باعث روشن شدن دوباره حسگر و امکان فرایند حسگری را ایجاد می‌کند.

### ۴-۳- حسگر یون کادمیوم

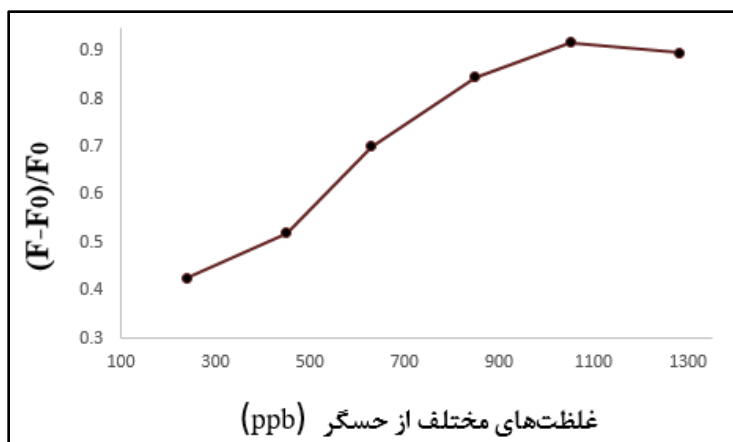
پس از حصول اطمینان از پاسخ دهی حسگر به یون کادمیوم، متغیرهای مؤثر بر فرایند حسگری بهینه شد و در نهایت کاربرد این حسگر در امر شناسایی یون کادمیوم مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه، نتایج به دست آمده گزارش گردیده است.

#### ۴-۳-۱- بهینه‌سازی حسگر یون کادمیوم

جهت شناسایی یون کادمیوم در محیط‌های آبی از حسگر نقاط کوانتومی کربن آلاییده شده با نیتروژن استفاده شد. متغیرهای مؤثر بر فرایند حسگری از جمله غلظت حسگر، pH محلول برای امر شناسایی یون و زمان پاسخ دهی جهت شناسایی آنالیت بهینه‌سازی گردید.

#### ۴-۳-۱-۱- اثر غلظت حسگر

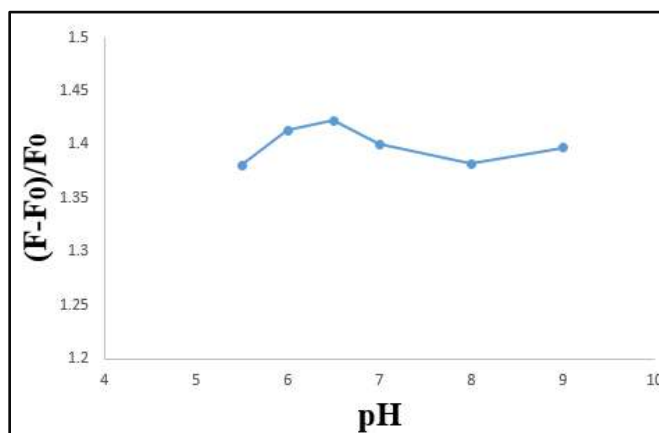
جهت پیدا کردن غلظت مناسب برای فرایند حسگری یون کادمیوم، غلظت‌های متفاوت از نقاط کوانتومی کربن آلاییده شده با نیتروژن (۱۲۸۰-۲۴۰ ppb) در معرض یون کادمیوم قرار گرفت. مقدار دو میلی لیتر از حسگر با غلظت‌های ذکر شده به ۱ میلی لیتر از آب دیونیزه با غلظت ثابت کادمیوم (۳۹ ppb) اضافه شد و طیف‌های فلورسانس مربوطه ثبت گردید. با توجه به داده‌های به دست آمده، بیشترین میزان پاسخ حسگر (روشن شدن) در غلظت ۱۰۵۰ ppb دیده شد که به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید. شکل (۴-۱۱) داده‌های به دست آمده از تاثیر غلظت حسگر بر فرایند شناسایی کادمیوم را نشان می‌دهد.



شکل (۱۱-۴) نمودار تغییرات شدت فلورسانس حسگر در حضور کادمیوم و غلظت‌های متفاوت حسگر

#### ۴-۳-۱-۲- بهینه سازی pH

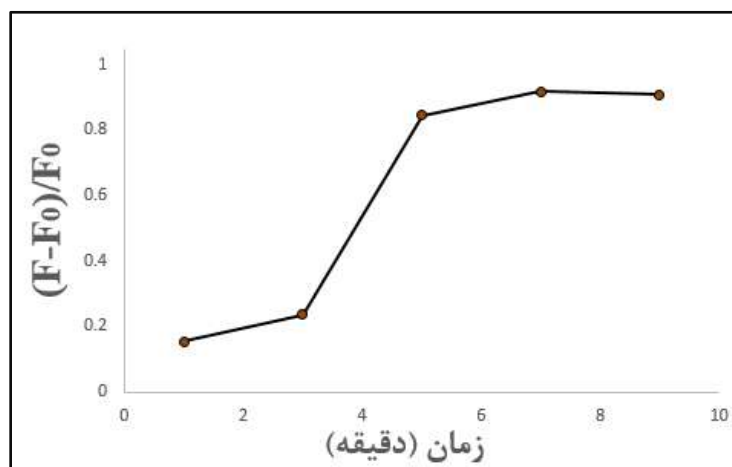
همانطور که در فصل سوم توضیح داده شد، حسگرها در pHهای مختلف در معرض آنالیت‌ها قرار گرفتند و قبل و بعد از اضافه شدن یون مدنظر (در اینجا حسگر شناسایی یون کادمیوم) طیف فلورسانس حسگر ثبت گردید. مقدار ۲ میلی لیتر از حسگر با ۱ میلی لیتر محلول کادمیوم (غلظت‌های ثابت) با pHهای متفاوت مخلوط شده و طیف‌های مربوطه ثبت گردید. داده‌های به دست آمده حاکی از این هستند که بیشترین میزان روشن شدن حسگر در حضور یون کادمیوم در pH= ۶٫۵ رخ داده است. داده‌های مربوط به بهینه‌سازی pH فرایند حسگری در شکل (۱۲-۴) دیده می‌شود.



شکل (۱۲-۴) نمودار تأثیر pH بر کارایی حسگر در حضور کادمیوم با غلظت ثابت

## ۴-۳-۱-۳- بهینه سازی زمان

جهت بهینه‌سازی زمان پاسخ‌دهی مناسب فرایند حسگری یک میلی لیتر از محلول حاوی غلظت ثابت یون کادمیوم (۳۹ ppb) به دو میلی لیتر محلول دارای غلظت ثابت حسگر اضافه گردید و در زمان‌های مختلف طیف فلورسانس مربوطه ثبت گردید. با توجه به داده‌های به دست آمده، تا زمان ۷ دقیقه روند افزایش پاسخ حسگر مشاهده شد (شکل (۴-۱۳)). با توجه به داده‌های به دست آمده، زمان ۷ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای پاسخ‌دهی حسگر انتخاب گردید.



شکل (۴-۱۳) نمودار زمان پاسخ‌دهی حسگر به یون کادمیوم

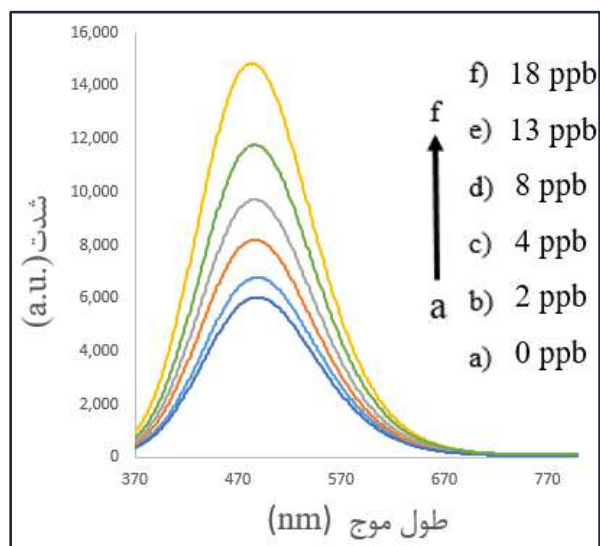
## ۴-۳-۲- نتایج حاصل از بررسی کاربرد حسگر سنتز شده در شناسایی یون کادمیوم

پس از بهینه‌سازی متغیرهای مؤثر در فرایند حسگری نقاط کوانتومی کربن آلاییده شده با نیتروژن، کاربرد این حسگر در امر شناسایی یون کادمیوم مورد بررسی قرار گرفت.

## ۴-۳-۲-۱- رسم منحنی کالیبراسیون یون کادمیوم

پس از آنکه عوامل مؤثر بر پاسخ‌دهی حسگر نقاط کوانتومی کربن آلاییده شده با نیتروژن بهینه گردید. حسگر

سنتز شده در معرض غلظت‌های مختلف از یون کادمیوم قرار گرفت و پاسخ دستگاه ثبت شد. سپس منحنی کالیبراسیون در شرایط بهینه رسم گردید. همانطور که در شکل (۴-۱۴) دیده می‌شود، بیشترین میزان نشر حسگر در ۴۸۵ نانومتر بوده و با افزایش غلظت یون کادمیوم فلورسانس حسگر افزایش یافته است. در شکل (۴-۱۴) نمودار تغییرات شدت فلورسانس حسگر در حضور غلظت‌های مختلف یون کادمیوم در شرایط بهینه را نشان می‌دهد.

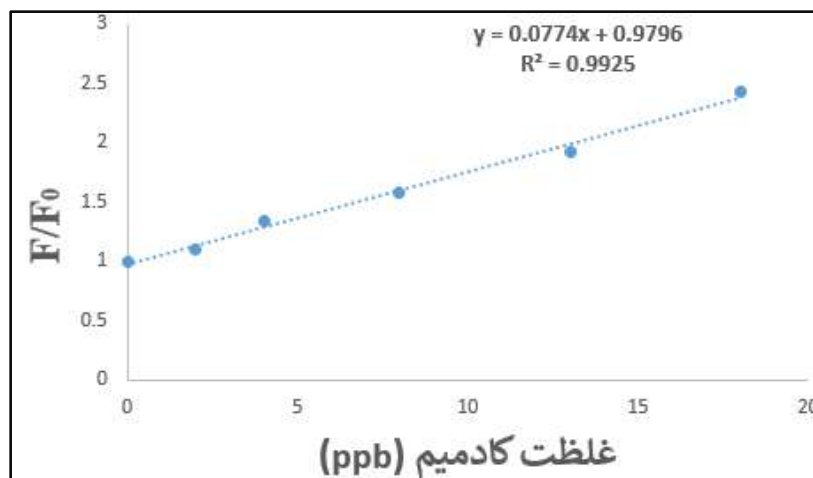


شکل (۴-۱۴) نمودار تغییرات شدت فلورسانس حسگر در حضور غلظت‌های مختلف یون کادمیوم

#### ۴-۳-۲- گستره خطی

برای به دست آوردن گستره خطی، حد تشخیص و حد شناسایی منحنی کالیبراسیون تحت شرایط بهینه با استفاده از معادله (۴-۱) رسم گردید. گستره خطی حسگر ناحیه‌ای است که در آن آنالیز قابل انجام بوده و پاسخ حسگر به غلظت آنالیت خطی می‌باشد. در شکل (۴-۱۵) منحنی کالیبراسیون مربوط به اندازه‌گیری کادمیوم با استفاده از حسگر در شرایط بهینه آورده شده است و پاسخ حسگر در محدوده‌ی بین ۲-۱۸ ppb خطی می‌باشد.





شکل (۴-۱۵) نمودار کالیبراسیون حسگر در حضور غلظت‌های مختلف کادمیوم

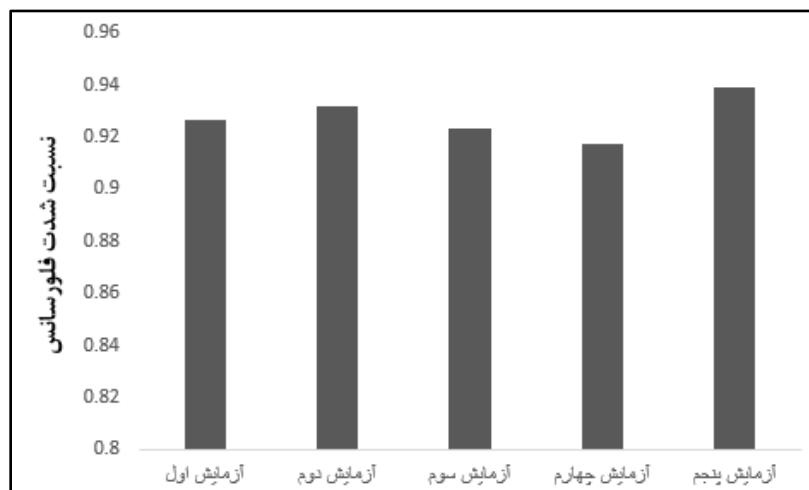
#### ۴-۳-۲-۳-۴- حد شناسایی و حد تشخیص

همانطور که در فصل سوم در مورد حد شناسایی و تشخیص توضیح داده شد، ابتدا برای به دست آوردن حد شناسایی و تشخیص ۵ نمونه شاهد با مقدارهای مشخص و بهینه از حسگر تهیه گردید و تحت شرایط بهینه پاسخ حسگر ثبت شد. پس از محاسبه میزان انحراف استاندارد مربوط به نمونه‌های شاهد، حد تشخیص و حد شناسایی با استفاده از معادله (۴-۲) و معادله (۴-۳) محاسبه گردید. مقدار حد تشخیص ۰٫۶۱ ppb و حد شناسایی مقدار ۲٫۰۳ ppb محاسبه شد.

#### ۴-۳-۲-۴- بررسی تکرارپذیری روش

جهت بررسی تکرارپذیری حسگر در یک روز کاری و در ساعت‌های مختلف حسگر مورد نظر در شرایط بهینه برای شناسایی کادمیوم مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور حسگر در شرایط بهینه در معرض ۱۳ ppb از یون کادمیوم قرار گرفت. نمودار میله‌ای نشان داده شده در شکل (۴-۱۶) نتایج حاصل از تکرارپذیری روش را نشان می‌دهد. نتایج در شرایط یکسان و در یک روز کاری به دست آمده که نمودار نشان دهنده تکرارپذیری خوب

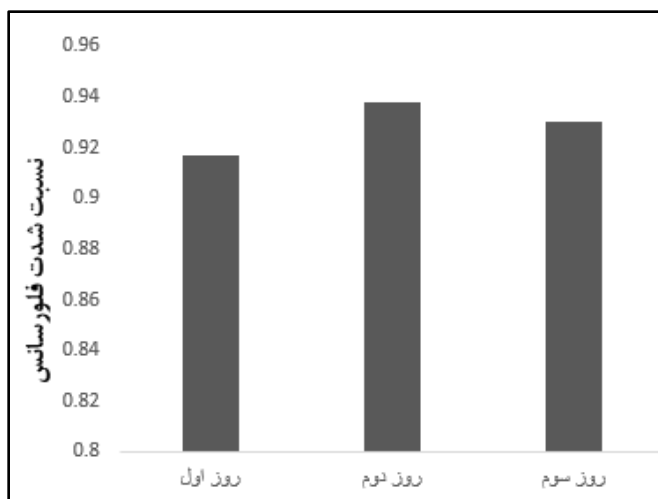
حسگر و روش اندازه‌گیری است. همچنین انحراف استاندارد نسبی بر اساس محاسبات برابر ۰٫۸۸ با استفاده از معادله (۴-۴) بدست آمد که اثبات کننده‌ی تکرارپذیری خوب روش است.



شکل (۴-۱۶) تکرار پذیری حسگر در پاسخ به یون کادمیوم در یک روز کاری و در ساعت مختلف

#### ۴-۳-۲-۵- بررسی تکثیرپذیری حسگر

جهت بررسی تکثیرپذیری حسگر در سه روز کاری مختلف تکرارپذیری روش و فرایند حسگری مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور مقدار بهینه از حسگر در معرض ۱۳ ppb کادمیوم قرار گرفت و سپس نتایج حاصل به صورت نمودار میله‌ای در شکل (۴-۱۷) ارائه شد. با توجه به نتایج به دست آمده حسگر از تکرارپذیری مناسبی برخوردار بوده و میزان انحراف استاندارد نسبی محاسبه شده برابر ۰٫۹۷ که اثبات کننده تکثیرپذیری خوب روش و فرایند حسگری است.



شکل (۴-۱۷) تکثیر پذیری حسگر در معرض غلظت مشخص کادمیوم در سه روز کاری مختلف

#### ۴-۳-۲-۶- بررسی نمونه‌های حقیقی

برای این منظور ابتدا دو نمونه از آب (لوله کشی شهری، آب چاه) تهیه شد، سپس هر دوی این نمونه‌ها با استفاده از فیلتر سرسرنگی ( $0.22 \mu\text{m}$ ) فیلتر شدند. مقدار  $100$  میکرولیتر از هر کدام از نمونه‌ها به محلول حسگر در شرایط بهینه اضافه گردید. مقدار مشخص یون کادمیوم محلول به محلول فوق اضافه گردید تا غلظت کادمیوم موجود در حضور حسگر  $13 \text{ ppb}$  باشد. سپس، شدت فلورسانس محلول اندازه‌گیری شد و درصد بازیابی با توجه به فرمول (۴-۵) محاسبه گردید. نتایج حاصل در جدول (۴-۲) دیده می‌شود.

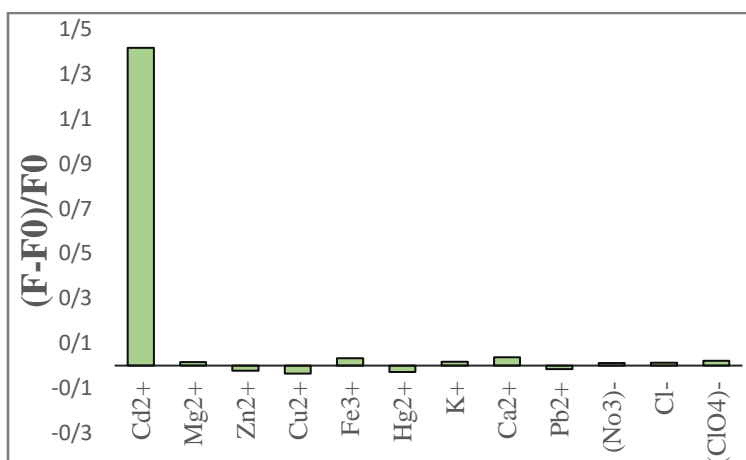
جدول (۴-۲) درصد بازیابی در بررسی نمونه‌های حقیقی

| نمونه      | مقدار کادمیوم افزوده شده<br>(میکروگرم برلیتر) | مقدار اندازه‌گیری شده<br>(میکروگرم برلیتر) | درصد بازیابی |
|------------|---|--|--------------|
| آب دیونیزه | ۱۳  | ۱۲٫۸                                       | ۹۸٫۴         |
| آب شهری    | ۱۳  | ۱۳٫۵                                       | ۱۰۳٫۸        |
| آب چاه     | ۱۳  | ۱۳٫۳                                       | ۱۰۲٫۳        |

#### ۴-۳-۲-۷- بررسی تأثیر گونه‌های تداخلگر در فرایند حسگری یون کادمیوم

با توجه به تعاریف گفته شده در قسمت قبل و معادله (۴-۶) حسگر نقاط کوانتومی کربن آلائیده شده با نیتروژن در شرایط بهینه در معرض سایر یون‌ها با احتمال تداخل با غلظت ۳۰ برابر بیشتر از آنالیت مورد نظر (غلظت کادمیوم ۱۸ ppb) قرار گرفت و نتایج به دست آمده ثبت گردید.

هیچ کدام از یون‌های مورد بررسی در بازه غلظتی گفته شده تغییرات شدت فلورسانس حسگر را بیشتر از ۵ درصد تغییر ندادند که این امر نشان دهنده‌گزینه‌پذیر بودن حسگر نسبت به یون کادمیوم می‌باشد و به وسیله این حسگر می‌توان به خوبی یون‌های آنالیت را مورد شناسایی و غلظت سنجی قرار داد.



شکل (۴-۱۸) بررسی تأثیر یون‌های تداخلگر بر پاسخ حسگر یون کادمیوم

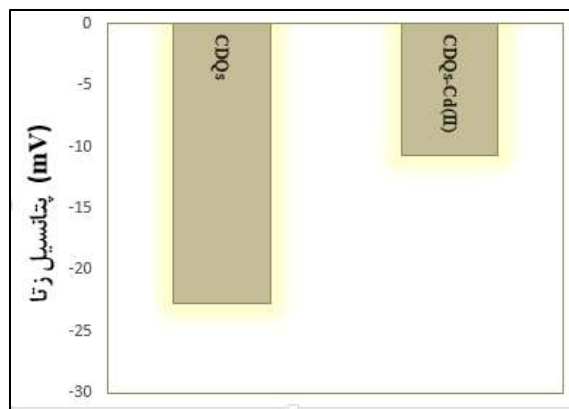
## ۴-۳-۲-۸- بررسی مکانیسم شناسایی یون کادمیوم با حسگر

شناسایی یون کادمیوم با حسگر نقاط کوانتومی کربن آلائیده شده با نیتروژن با توجه به افزایش فلورسانس نقاط کوانتومی کربن صورت می‌پذیرد. نقاط کوانتومی کربن به صورت گزینش پذیر با یون کادمیوم پیوند برقرار کرده و ایجاد این پیوند باعث تشدید فلورسانس می‌گردد. افزایش فلورسانس ناشی از دام‌های الکترون، حفره موجود در سطح این نقاط کوانتومی کربن است. براساس تئوری اسید و باز سخت و نرم، یون کادمیوم که اسید نرم است با تشکیل کیلیت<sup>۱</sup> بین این اسید نرم و باز نرم که در اینجا، گروه‌های نیتروژن موجود در سطح نقاط کوانتومی کربن است یک کمپلکس ایجاد می‌گردد که این کمپلکس از به اشتراک گذاشتن یک جفت الکترون بین گروه‌های نیتروژن موجود در سطح و اوربیتال‌های خالی یون کادمیوم حاصل می‌گردد. این اتفاق باعث افزایش شدت فلورسانس می‌گردد. شدت فلورسانس حسگر با افزایش غلظت یون کادمیوم افزایش می‌یابد. مکانیسم شناسایی از نوع مکانیسم فلورسانس افزایش یافته کیلاسیون<sup>۲</sup> می‌باشد. این مکانیسم باعث پدیده‌ی روشن شدن نقاط کوانتومی کربن می‌گردد. پدیده‌ی کیلیت شدن باعث مهار پدیده انتقال الکترون فوتوالقایی می‌گردد که باعث افزایش و بهبود مسیر فروپاشی تابش شده و نتیجه آن افزایش فلورسانس است. با توجه به داده‌های بدست آمده از پتانسیل زتا پس از اضافه شدن یون کادمیوم به محیط مقدار پتانسیل زتا نسبت به قبل تغییرات قابل توجهی را نشان می‌دهد (شکل (۴-۱۹)). همین امر تأیید کننده‌ی تشکیل پیوند بین گروه‌های آمین موجود در سطح نقاط کوانتومی کربن و یون کادمیوم می‌باشد.

---

<sup>1</sup> Chelate

<sup>2</sup> Chelation enhanced fluorescence mechanism

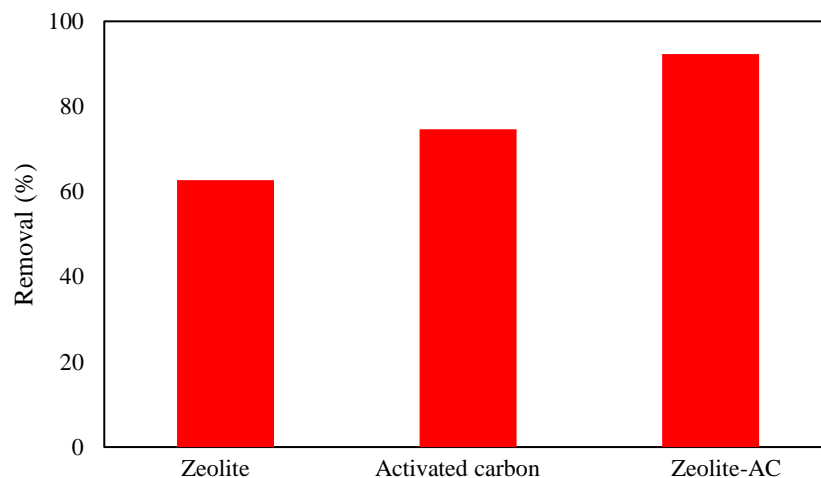


شکل (۴-۱۹) داده‌های مربوط به پتانسیل زتا قبل و بعد از اضافه شدن یون کادمیوم به محیط

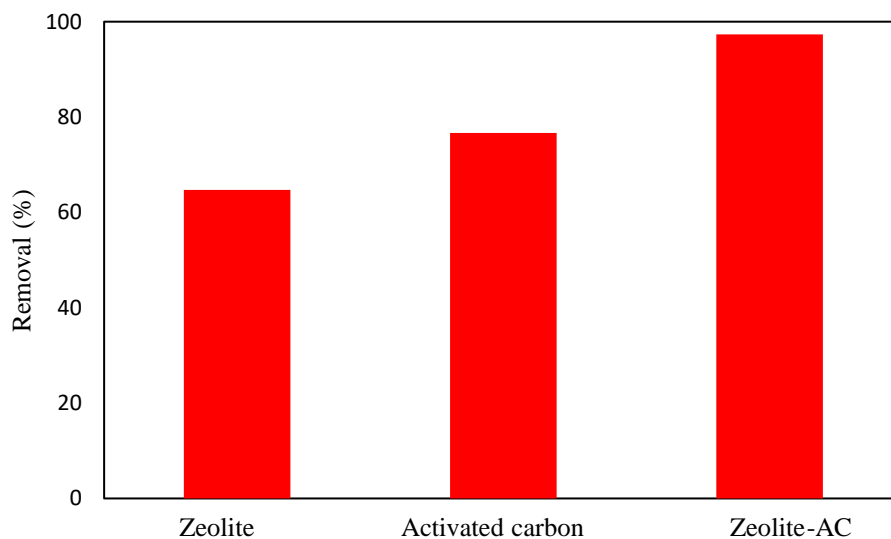
#### ۴-۴- مطالعات جذب و بررسی عوامل مهم جذب

##### ۴-۴-۱- مقایسه کارایی جاذب‌های مختلف در حذف فلزات

به منظور بررسی کارایی حذف آرسنیک و کادمیوم با استفاده از جاذب‌های سنتز شده، آزمایشات جذب سطحی برای آرسنیک و کادمیوم در شرایط غلظت  $100 \text{ ppb}$ ،  $\text{pH}=6$ ، دما  $25$  درجه سانتی‌گراد، دوز جاذب  $0.1$  گرم و مدت زمان  $60$  دقیقه انجام شد. همانطور که در شکل‌های (۴-۲۰) و (۴-۲۱) نشان داده شده است، کامپوزیت زئولیت Y-کربن فعال کارایی بالایی نسبت به کربن فعال و زئولیت در جذب فلزات آرسنیک و کادمیوم داشته است. بنابراین در این پروژه با استفاده از کامپوزیت سنتز شده پارامترهای مورد نظر بهینه شدند.



شکل (۴-۲۰) مقایسه جاذب‌های مختلف در حذف آرسنیک

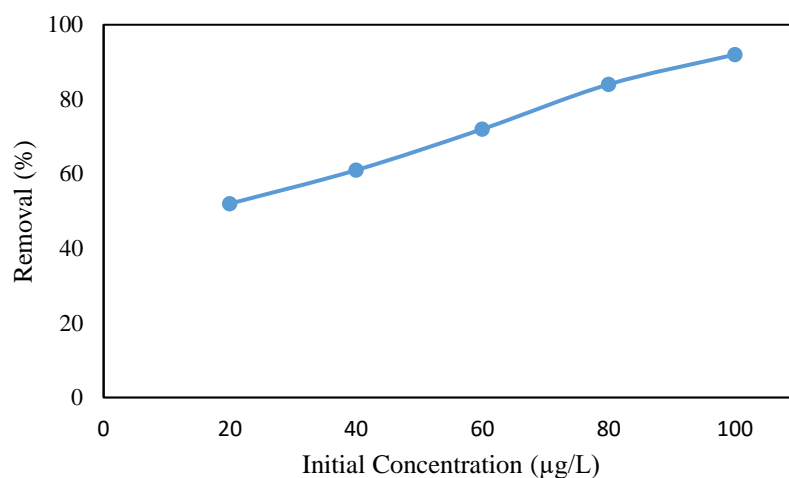


شکل (۴-۲۱) مقایسه جاذب‌های مختلف در حذف کادمیوم

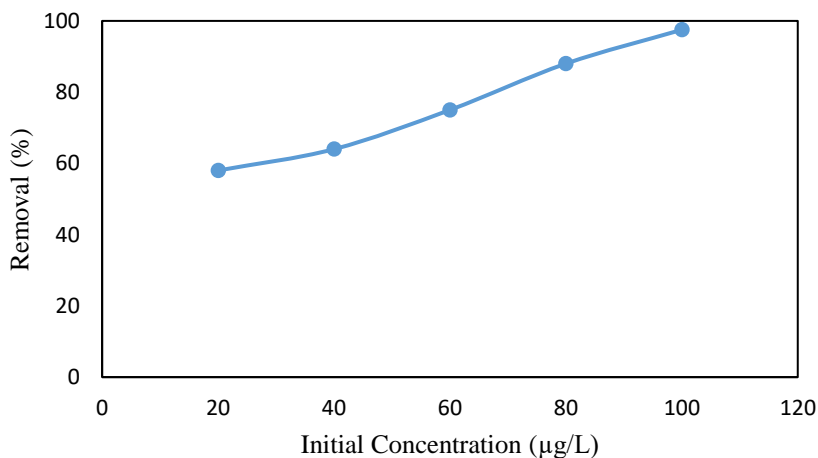
#### ۴-۲-۴-۲- بررسی اثر غلظت اولیه فلزات

اثر غلظت اولیه (۱۰۰، ۸۰، ۶۰، ۴۰، ۲۰  $\mu\text{g/L}$ ) برای حذف آرسنیک و کادمیوم به ترتیب در  $\text{pH}=5$  و  $\text{pH}=6$  با مقدار ۰٫۱ گرم از جاذب در زمان ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. شکل‌های (۴-۲۲) و (۴-۲۳) کارایی حذف

بر اساس غلظت اولیه فلزات را نشان می‌دهند. داده‌های به دست آمده نشان داد که با افزایش غلظت اولیه فلزات درصد حذف افزایش می‌یابد. همان طور که مشاهده می‌شود، در غلظت  $100 \mu\text{g/L}$  بیشترین مقدار حذف اتفاق افتاده است. در نتیجه، این مقدار به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شده و در قسمت‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفته است.



شکل (۴-۲۲) تأثیر غلظت اولیه بر حذف آرسنیک (مدت زمان تماس = ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب  $g = 0.1$ ، دما  $1 \pm 25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = 5$ )

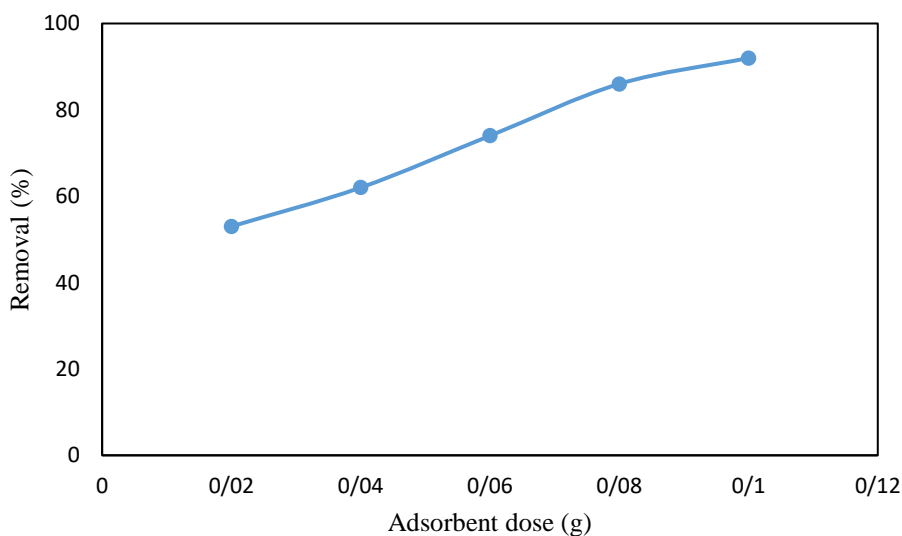


شکل (۴-۲۳) تأثیر غلظت اولیه بر حذف کادمیوم (مدت زمان تماس = ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب  $g = 0.1$ ، دما  $1 \pm 25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH} = 6$ )

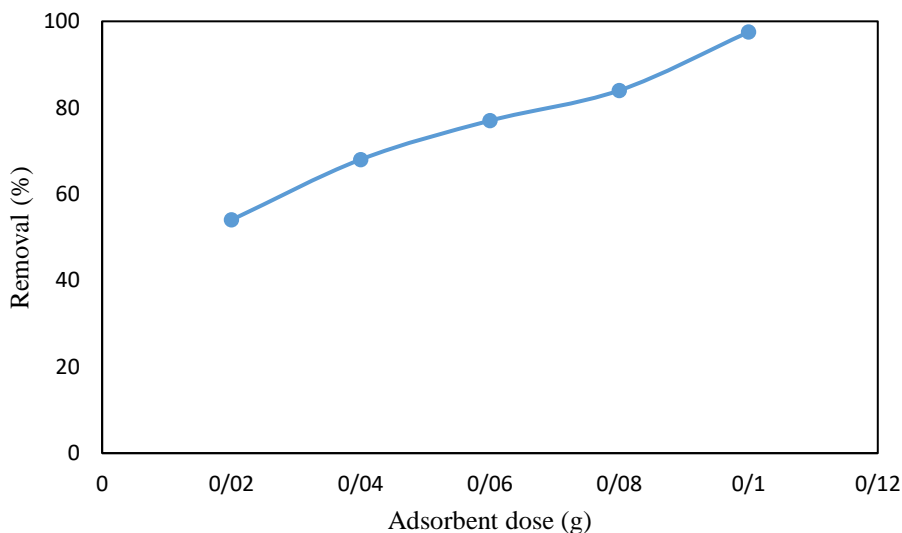


## ۳-۴-۴- بررسی اثر مقدار جاذب

به منظور بررسی تأثیر مقدار جاذب، به بشر ۵۰ میلی‌لیتری مقدار ۱۰ میلی‌لیتر به طور جداگانه از محلول‌های آرسنیک و کادمیوم با مقادیر مشخص از جاذب تهیه شده اضافه گردید. محلول به‌دست آمده با همزن مکانیکی همزده و سپس صاف گردید. داده‌های به دست آمده از شکل‌های (۴-۲۴) و (۴-۲۵) نشان می‌دهند که با افزایش مقدار جاذب درصد حذف یون‌های فلزات افزایش می‌یابد. افزایش درصد جذب به دلیل افزایش در سایت‌های فعال جاذب است. به این معنا که با افزایش مقدار جاذب، تعداد سایت‌های فعال جذب افزایش می‌یابد و گونه سریع‌تر و راحت‌تر می‌تواند با این سایت‌ها برهمکنش داشته باشد [۹۰].



شکل (۴-۲۴) تأثیر مقدار جاذب بر حذف آرسنیک (مدت زمان تماس = ۶۰ دقیقه، غلظت =  $100 \mu\text{g/L}$ ، دما =  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  و  $\text{pH}=5$ )

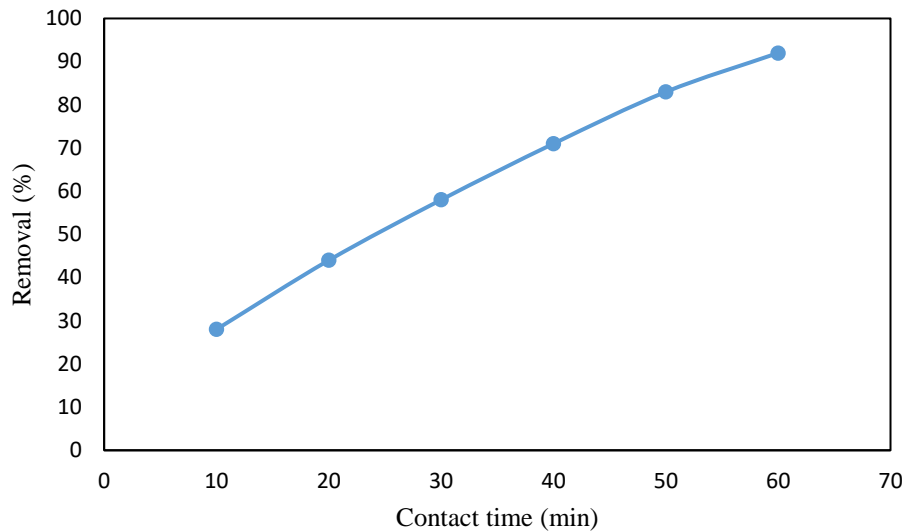


شکل (۴-۲۵) تأثیر مقدار جاذب بر حذف کادمیوم (مدت زمان تماس = ۶۰ دقیقه، غلظت =  $100 \mu\text{g/L}$ ،

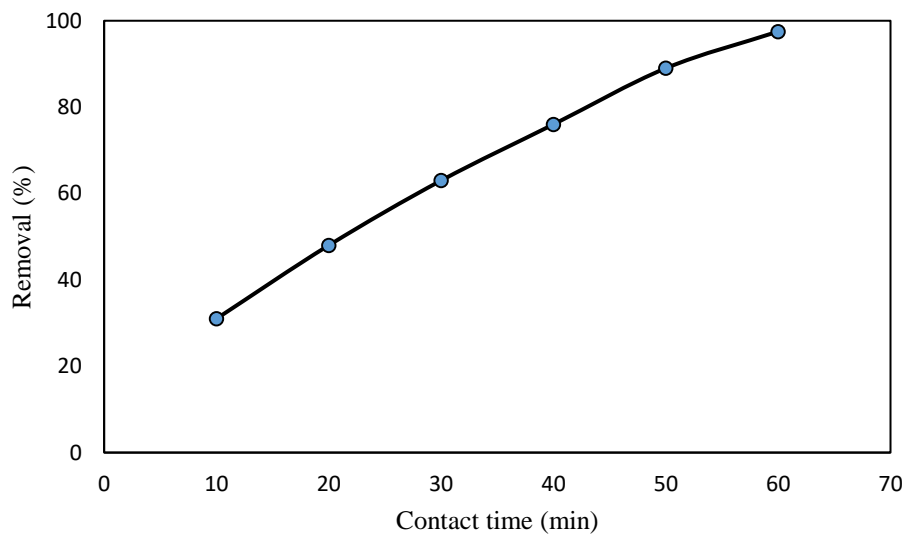
دما =  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  و  $\text{pH}=6$ )

#### ۴-۴-۴- بررسی تأثیر زمان در حذف فلزات

به منظور دستیابی به تأثیر زمان در جذب فلزات مذکور، مقدار جذب کامپوزیت به عنوان تابعی از زمان بیان شده که در شکل‌های (۴-۲۶) و (۴-۲۷) نشان داده شده است. با توجه به شکل‌های به‌دست آمده، بهترین زمان برای بدست آوردن راندمان بالا برای آرسنیک و کادمیوم ۶۰ دقیقه است. جذب سریع ناشی از پیوند سطحی گونه‌ها به سطح جاذب می‌باشد. این باور وجود دارد که وقتی فرایند جذب سریع باشد، مرحله محدود کننده سرعت مربوط به فرایند انتقال در فاز مایع از قبیل نفوذ در توده محلول، نفوذ از مجاورت فیلم جذبی به ذرات جامد و یا نفوذ در حفره‌های پر شده از محلول می‌باشد. برای به دست آوردن مدت زمان به تعادل رسیدن جذب گونه‌ها بر روی جاذب، مقدار ۰٫۱ گرم از جاذب را به همراه ۱۰ میلی لیتر از محلول‌های یون‌های فلزات آرسنیک و کادمیوم با غلظت‌های بهینه شده با هم‌زن مکانیکی هم‌زده و در گستره زمانی انتخاب شده، نمونه‌ها فیلتر شدند و غلظت یون‌های فلزی باقی‌مانده در فاز آبی با استفاده از دستگاه پلاسمای جفت شده القایی- طیف سنجی جرمی اندازه‌گیری شدند.



شکل (۴-۲۶) تأثیر زمان تماس بر حذف آرسنیک (مقدار جاذب = ۰٫۱ g، غلظت = ۱۰۰ μg/L، دما = ۲۵ ± ۱°C و pH=۵)

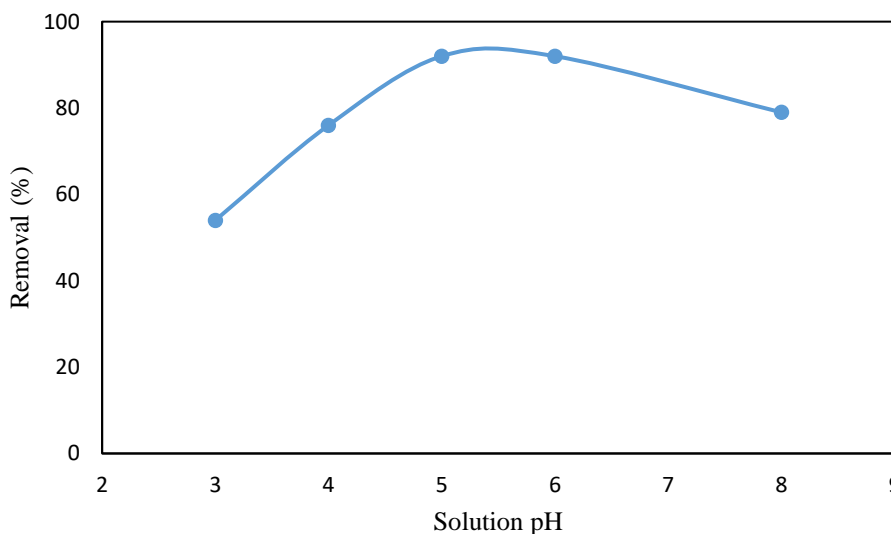


شکل (۴-۲۷) تأثیر زمان تماس بر حذف کادمیوم (مقدار جاذب = ۰٫۱ g، غلظت = ۱۰۰ μg/L، دما = ۲۵ ± ۱°C و pH=۶)

## ۴-۴-۵- بررسی اثر pH

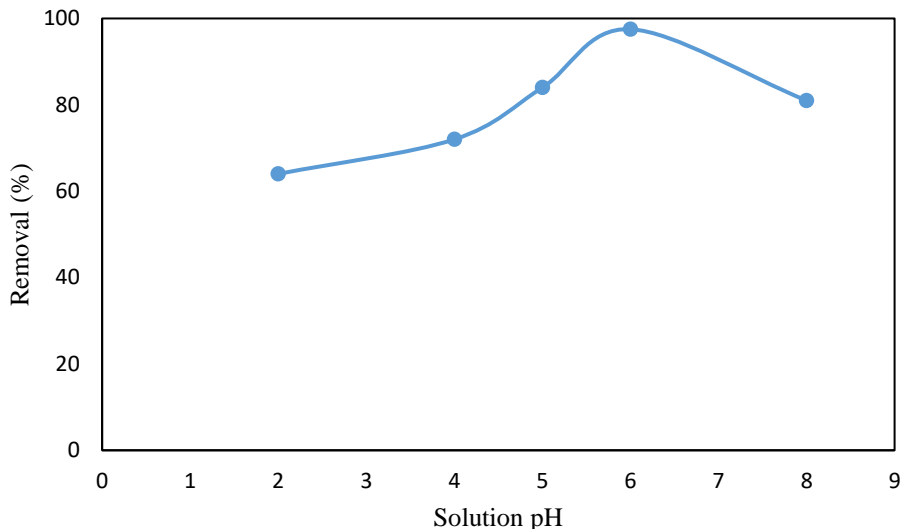
یکی از پارامترهای تأثیرگذار در فرآیند جذب pH می‌باشد. به منظور تعیین اثر pH در ظرفیت جذب، محلول‌هایی با pH مختلف تهیه شد. غلظت اولیه محلول ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر با مقدار جاذب ۰٫۱ گرم تنظیم شد. در محدوده بازی برای تغییر pH از سود ۰٫۱ مولار و در محدوده اسیدی از محلول هیدروکلریک اسید ۰٫۱ مولار استفاده شد.

بررسی اثر pH بر روی جذب مقدار یون‌های فلزات بر روی جاذب شکل‌های (۴-۲۸) و (۴-۲۹) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار جذب یون‌های فلزات در pH پائین کمتر است و بعد یک مرتبه شیب تندی می‌گیرد و به حداکثر مقدار خود در pH=۵ برای فلز آرسنیک و pH=۶ برای کادمیوم می‌رسد. کاهش کارایی حذف در اسیدیته بالا، به علت بالا بودن غلظت یون‌های هیدروژن می‌باشد که به طور مستقیم با یون‌های یون‌های فلزات برای مکان‌های اتصال فعال رقابت می‌کنند. افزایش در حذف فلزات با افزایش pH را می‌توان به کاهش در رقابت بین یون‌های  $H^+$  و یون‌های یون‌های فلزات باردار شده مثبت در مکان‌های سطح جاذب نسبت داد.



شکل (۴-۲۸) تأثیر pH بر حذف آرسنیک (مدت زمان تماس = ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب = ۰٫۱ g، غلظت = ۱۰۰  $\mu\text{g/L}$ )

دما =  $25 \pm 1^\circ\text{C}$



شکل (۴-۲۹) تأثیر pH بر حذف کادمیوم (مدت زمان تماس = ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب = ۰٫۱ g، غلظت = ۱۰۰  $\mu\text{g/L}$ )  
 دما =  $25 \pm 1^\circ\text{C}$

#### ۴-۵- بررسی سینتیک واکنش

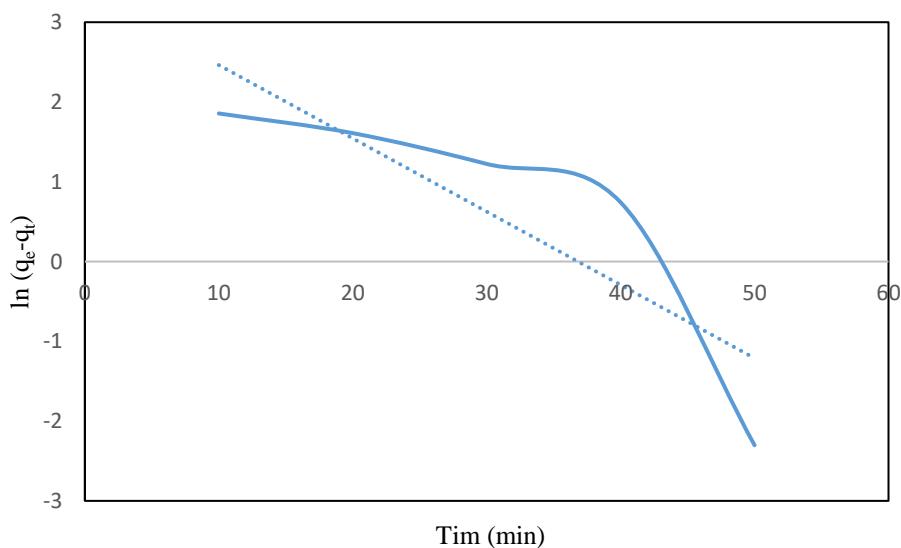
سینتیک جذب به منظور بررسی عوامل مؤثر بر سرعت فرایند جذب مورد بررسی قرار می‌گیرد. از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای بیان کمی سینتیک جذب استفاده می‌شود. مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول نشان‌دهنده نفوذ در داخل یک لایه است و بر مبنای ظرفیت جامد می‌باشد که در آن تغییرات در میزان جذب با زمان، متناسب با سایت‌های اشغال نشده در سطح جاذب است. مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نیز بیان می‌کند که جذب شیمیایی، مرحله کندکننده سرعت می‌باشد و فرایند جذب سطحی را کنترل می‌نماید و بر مبنای جذب فاز جامد است که در آن سرعت اشغال سایت‌های جذب متناسب با مجذور تعداد سایت‌های اشغال نشده می‌باشد.

به منظور توصیف میزان حذف آرسنیک و کادمیوم با استفاده از کامپوزیت زئولیت Y-کربن فعال، سینتیک جذب توسط مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول (معادله (۴-۷)) و شبه مرتبه دوم (معادله (۴-۸)) مورد مطالعه قرار گرفت.

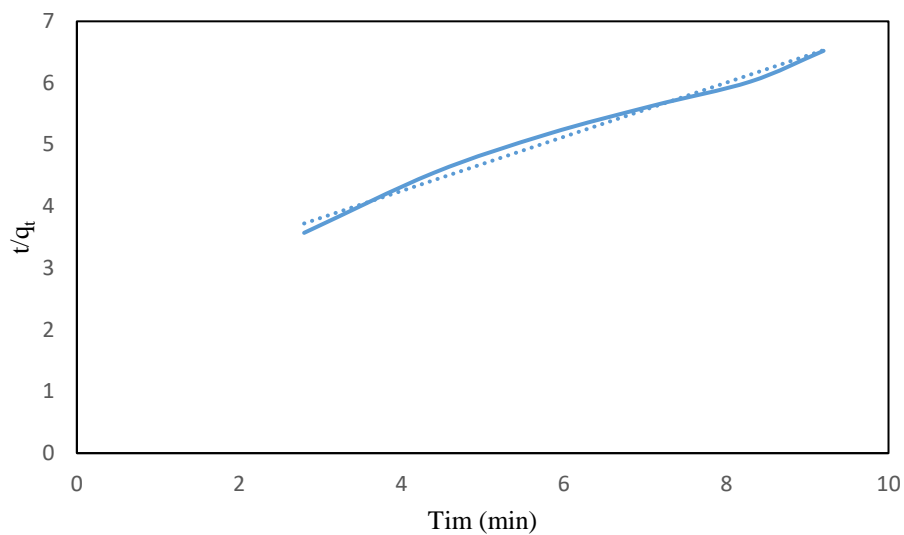
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{معادله (۷-۴)}$$

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{معادله (۸-۴)}$$

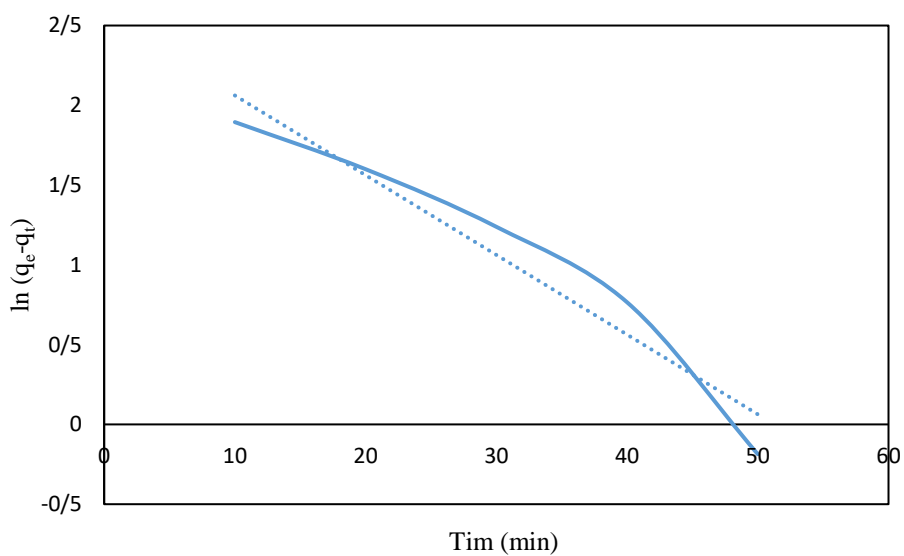
که در آن  $k_1$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )،  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) به ترتیب ثابت‌های سرعت شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم هستند،  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) و  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) به ترتیب مقادیر فلزات جذب شده در حالت تعادل و در  $t_h$  هستند ( $\text{mg g}^{-1}$ ). مقادیر پارامترهای سینتیکی مربوط به آرسنیک و کادمیوم جذب شده با استفاده از کامپوزیت زئولیت Y-کربن فعال محاسبه و در شکل‌های (۳۰-۴)، (۳۱-۴)، (۳۲-۴) و (۳۳-۴) ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که سینتیک جذب آرسنیک و کادمیوم جذب شده با استفاده از کامپوزیت زئولیت Y-کربن فعال به خوبی با مدل مدل شبه مرتبه دوم نسبت به مدل شبه مرتبه اول توصیف شده است و مقادیر  $q_e$  محاسبه شده به خوبی با مقادیر تجربی مطابقت داشت. در جدول (۳-۴) پارامترهای سینتیکی مرتبه اول و مرتبه دوم برای حذف آرسنیک و کادمیوم جذب شده با استفاده از کامپوزیت زئولیت Y-کربن فعال در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد آورده شده است.



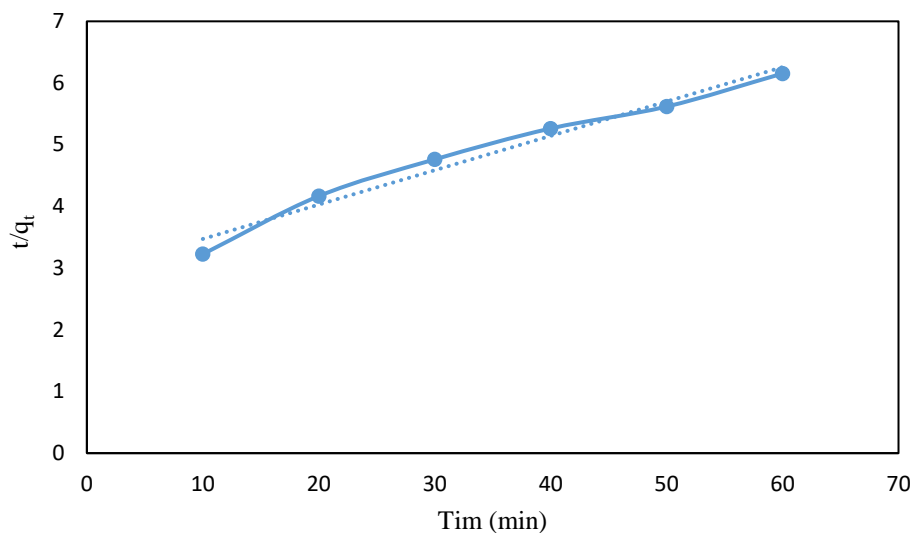
شکل (۳۰-۴) منحنی سینتیک شبه مرتبه اول حذف آرسنیک بر روی جاذب کامپوزیت



شکل (۳۱-۴) منحنی سینتیک شبه مرتبه دوم حذف آرسنیک بر روی جاذب کامپوزیت



شکل (۳۲-۴) منحنی سینتیک شبه مرتبه اول حذف کادمیوم بر روی جاذب کامپوزیت



شکل (۴-۳۳) منحنی سینتیک شبه مرتبه دوم حذف کادمیوم بر روی جاذب کامپوزیت

جدول (۴-۳) پارامترهای سینتیکی جذب آرسنیک و کادمیوم بر روی جاذب کامپوزیت

| سینتیک شبه مرتبه اول |                |                | سینتیک شبه مرتبه دوم |                |                | آنالیت  |
|----------------------|----------------|----------------|----------------------|----------------|----------------|---------|
| q <sub>e</sub>       | K <sub>1</sub> | R <sup>2</sup> | q <sub>e</sub>       | K <sub>2</sub> | R <sup>2</sup> |         |
| ۲۹٫۴۱۱               | ۰٫۰۹۱۹         | ۰٫۷۳۳۸         | ۲٫۲۷۸                | ۰٫۰۴۴۳         | ۰٫۹۸۸          | آرسنیک  |
| ۱۲٫۹۵۴               | ۰٫۰۵           | ۰٫۹۳۸۵         | ۱۷٫۹۵۳               | ۰٫۰۰۱          | ۰٫۹۷۴۵         | کادمیوم |

#### ۴-۶- ایزوترم‌های جذب

تعادلات مربوط به جذب معمولاً به وسیله یک معادله ایزوترم که شامل پارامترهایی که بیان‌کننده خصوصیات سطح و تمایل جاذب در دمای ثابت و pH می‌باشد، ارائه می‌گردد. ایزوترم جذب (مقدار جذب سطحی به عنوان تابعی از غلظت تعادلی جذب‌شونده) بیان‌کننده نحوه توزیع مولکول‌های جاذب بین فاز مایع و جامد در زمان تعادل



فرایند جذب را بیان می‌کند. به عبارت دیگر، ایزوترم جذب توصیف‌کننده نحوه برهمکنش‌های ماده جذب‌شونده با جاذب است که در بهینه‌سازی چگونگی استفاده از جاذب‌ها امری بسیار حائز اهمیت می‌باشد. تجزیه و تحلیل داده‌های تجربی و انطباق با ایزوترم‌های مختلف گامی مهم در طراحی فرایندهای جذبی است. از این رو مدل‌های مختلفی برای بیان این روابط ارائه شده است. در این پژوهش دو ایزوترم جذبی لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت.

ایزوترم جذب لانگمویر مدل جذبی تک لایه بر روی یک جاذب با سطح همگن را بیان می‌کند، که برهمکنش ناچیزی بین مولکول‌های جذب‌شونده و سایت‌های فعال جاذب با سطح انرژی نسبتاً یکسان وجود دارد. در ایزوترم لانگمویر جذب فقط در تعداد محدودی از سایت‌های معین و همسان اتفاق می‌افتد. در هر یک از این سایت‌های فعال، هیچ واکنش بعدی و هیچ ممانعت فضایی میان جاذب و جذب‌شونده وجود ندارد. بنابراین ایزوترم لانگمویر بر اساس جذب یکنواخت یا همگن است که در آن مولکول‌های جاذب دارای آنتالپی و انرژی فعالسازی ثابت بوده و هیچ جابجایی جذب‌شونده در سطح جاذب رخ نمی‌دهد. در این مدل بخشی از سطح مورد بررسی قرار می‌گیرد که در هنگام اشباع تعادلی قادر به جذب مولکول دیگری نباشد. در این مدل، جذب به صورت تک لایه فرض می‌شود. مدل تجربی ایزوترم فروندلیچ نیز بر اساس فرضیه تشکیل چند لایه ماده جذب‌شونده بر روی سطح ناهمگن جاذب است که در ابتدا سایت‌های فعال قوی‌تر اشغال شده و با افزایش اشغال این سایت‌های فعال قدرت جذب کاهش می‌یابد.

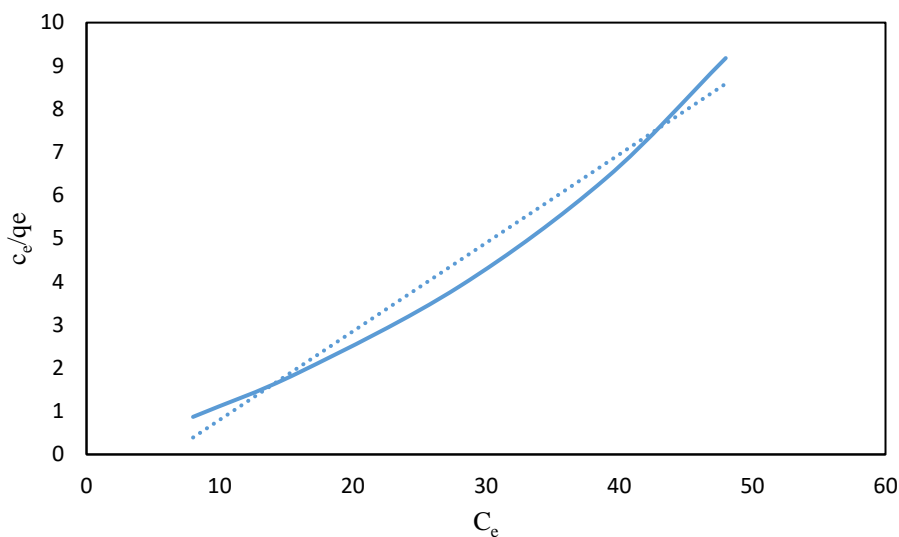
مدل‌های لانگمویر (معادلات (۴-۹) و (۴-۱۰)) و فروندلیچ (معادله (۴-۱۱)) برای توضیح داده‌های ایزوترم جذب مورد استفاده قرار گرفتند.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{معادله (۴-۳)}$$

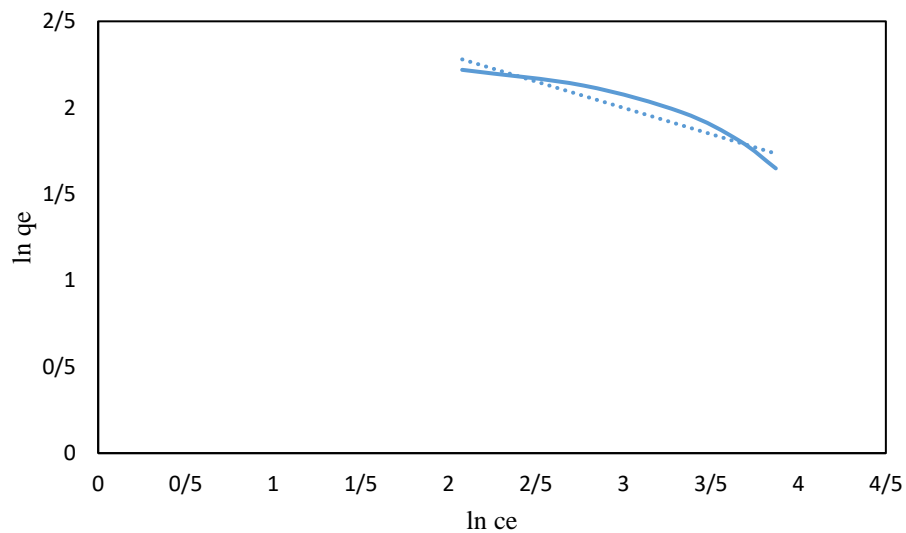
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{معادله (۴-۴)}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{معادله (۴-۵)}$$

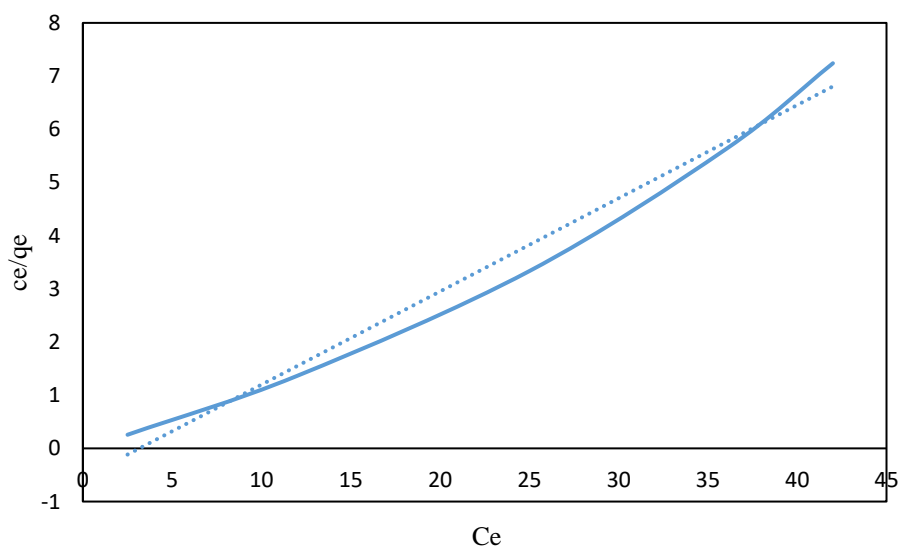
که در آن  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) مقادیر فلزات سنگین جذب شده در حالت تعادل است،  $q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) حداکثر ظرفیت جذب است،  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) ثابت لانگمویر است،  $R_L$  ضریب جداسازی بدون بعد است که نشان دهنده فرایند جذب برگشت‌ناپذیر ( $R_L=0$ )، مطلوب ( $0 < R_L < 1$ )، خطی ( $R_L=1$ ) و یا نامطلوب ( $R_L > 1$ ) است،  $K_F$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ثابت فروندلیچ و  $1/n$  به شدت جذب اشاره دارد. نمودار خطی و پارامترهای مرتبط با مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ در شکل‌های (۴-۳۴) الی (۴-۳۷) و جدول (۴-۴) نمایش داده شده است. مقدار ضریب همبستگی دلالت بر آن دارد که فرایند جذب برای آرسنیک و کادمیوم با مدل لانگمویر تناسب بیشتری دارد.



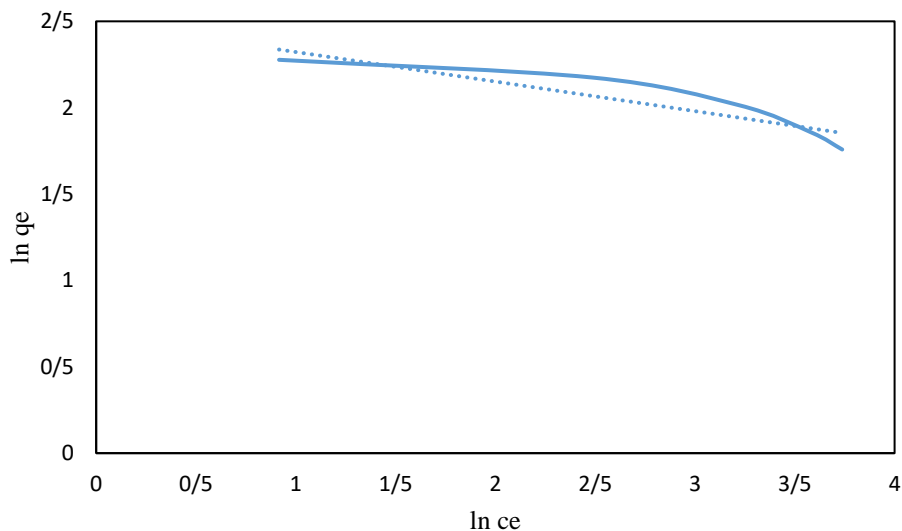
شکل (۴-۳۴) منحنی ایزوترم لانگمویر مربوط به جذب آرسنیک بر روی کامپوزیت



شکل (۳۵-۴) منحنی ایزوترم فروندلیچ مربوط به جذب آرسنیک بر روی کامپوزیت



شکل (۳۶-۴) منحنی ایزوترم لانگمویر مربوط به جذب کادمیوم بر روی کامپوزیت



شکل (۴-۳۷) منحنی ایزوترم فروندلیچ مربوط به جذب کادمیوم بر روی کامپوزیت

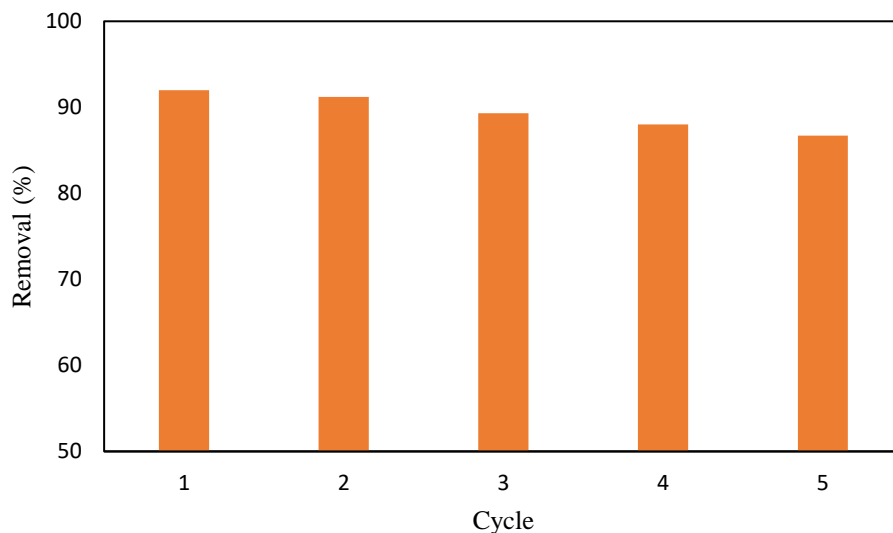
جدول (۴-۴) ثابت‌های به دست آمده از ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ

| لانگمویر |       |        | فروندلیچ |       |        | آنالیت  |
|----------|-------|--------|----------|-------|--------|---------|
| $q_m$    | $b$   | $R^2$  | $K_F$    | $N$   | $R^2$  |         |
| ۴,۸۸۲    | ۰,۱۶۴ | ۰,۹۷۶۵ | ۱۸,۴۰۸   | ۳,۲۸۴ | ۰,۹۰۵۴ | آرسنیک  |
| ۵,۷۰۷    | ۰,۳۱۶ | ۰,۹۸۱۵ | ۱۲,۱۰۲   | ۵,۸۴۱ | ۰,۸۳۹  | کادمیوم |

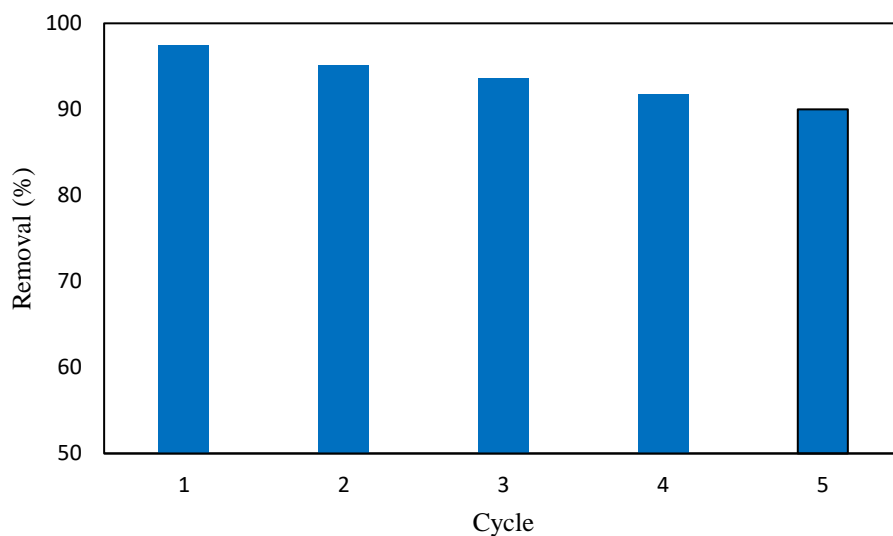
#### ۴-۷- قابلیت استفاده مجدد

بررسی قابلیت استفاده مجدد کامپوزیت زئولیت Y- کربن فعال با تکرار آزمایش‌های جذب-واجذب در ۵ چرخه متوالی با استفاده از ۰.۱M HCl برای کادمیوم و ۰.۱M NaOH برای آرسنیک به عنوان عامل واجذب مورد

بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل از واجذب و استفاده مجدد از جاذب‌های سنتز شده در شکل‌های (۴-۳۸) و (۴-۳۹) نشان داده شده است. راندمان حذف آرسنیک و کادمیوم پس از ۵ چرخه به میزان کمی کاهش یافته است که این امر نشان‌دهنده قابلیت استفاده مجدد و پایداری عالی جاذب سنتز شده می‌باشد.



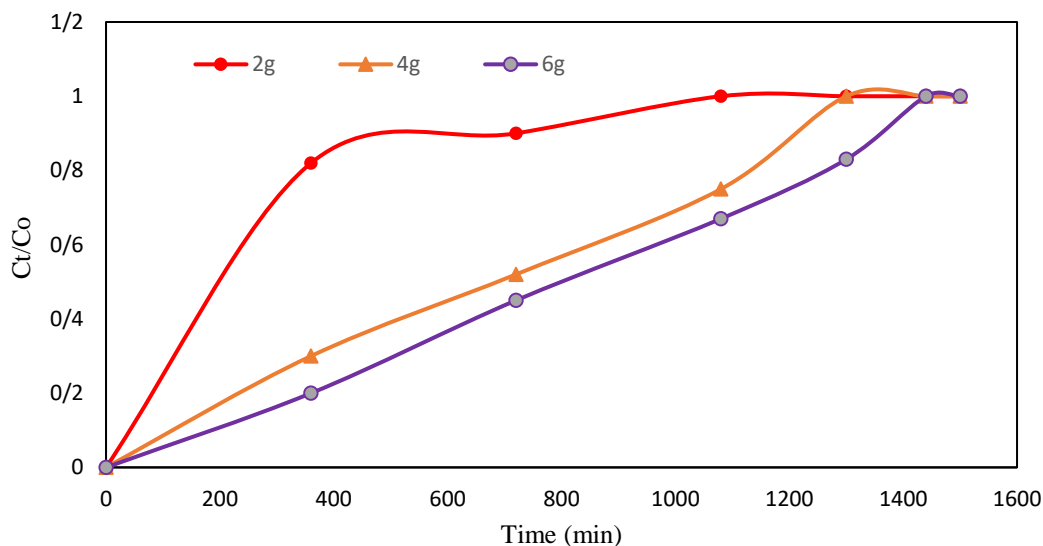
شکل (۴-۳۸) راندمان حذف آرسنیک با استفاده از جاذب زئولیت Y-کربن فعال در ۵ سیکل متوالی



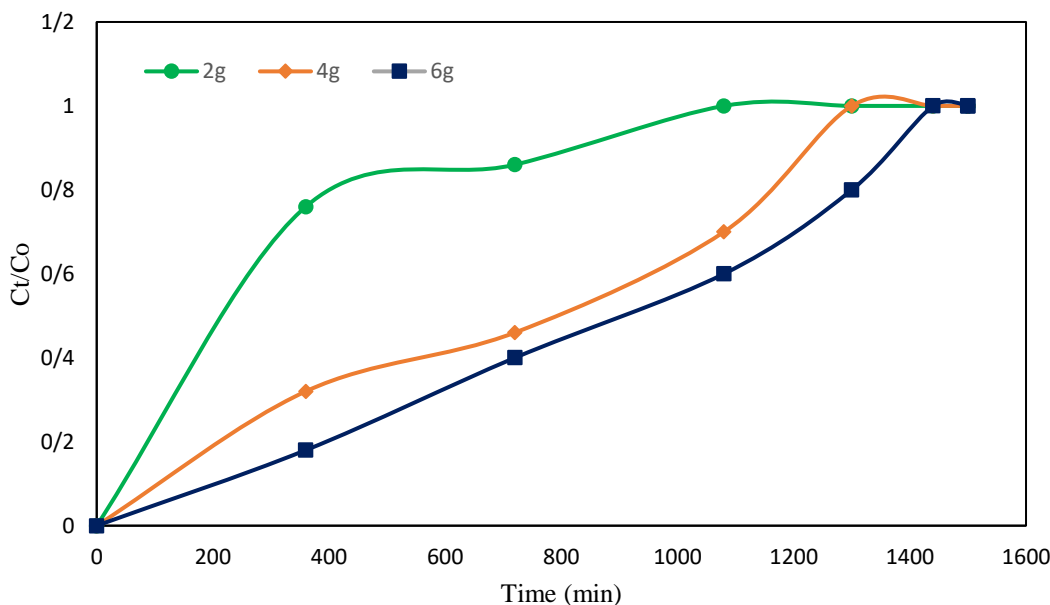
شکل (۴-۳۹) راندمان حذف کادمیوم با استفاده از جاذب زئولیت Y-کربن فعال در ۵ سیکل متوالی

## ۴-۸- مطالعات جذب به روش پیوسته

حذف ترکیبات آرسنیک و کادمیوم در شرایط بهینه به دست آمده از سیستم بیج مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایشات حذف آرسنیک و کادمیوم در غلظت ورودی  $100 \mu\text{g/L}$  همراه با سرعت جریان ۳ میلی لیتر بر دقیقه در دوزهای جاذب مختلف مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر مختلف کامپوزیت زئولیت Y-کربن فعال مورد استفاده برای ستون جذب، ۲، ۴ و ۶ گرم بود تا ارتفاع بستر ۱۰، ۲۰ و ۳۰ سانتی‌متر را ایجاد کند. از شکل‌های (۴-۴۰) و (۴-۴۱) می‌توان مشاهده کرد که که راندمان حذف با افزایش دوز جاذب برای هر دو فلز آرسنیک و کادمیوم افزایش یافته است. با افزایش دوز جاذب، ارتفاع بستر افزایش می‌یابد، فلزات زمان بیشتری برای تماس با جاذب دارند که منجر به افزایش راندمان حذف آرسنیک و کادمیوم در ستون می‌شود.



شکل (۴-۴۰) اثر دوز جاذب بر حذف آرسنیک در سیستم پیوسته



شکل (۴-۴) اثر دوز جاذب بر حذف کادمیوم در سیستم پیوسته

#### ۴-۹- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

با توجه به صنعتی شدن جوامع و افزایش ورود آلاینده‌های شیمیایی از جمله فلزات سنگین به آب‌های سطحی و زیرزمینی و نیاز به آب سالم برای زندگی پایدار، کمبود سیستم‌های پایش برای شناسایی و حذف این عناصر در محیط‌های آبی بیش از پیش احساس می‌شود. با توجه به خطراتی که یون‌های آرسنیک و کادمیوم برای سلامتی انسان و اکوسیستم دارند، در سده اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. وجود سیستم‌ها و روش‌های مختلف برای شناسایی و حذف این یون‌ها در آب امری لازم و ضروری است. روش‌های سنتی برای شناسایی این فلزات در نمونه‌های آبی (مانند نشر اتمی، جذب اتمی، کروماتوگرافی و غیره) وجود دارد که همه روش‌های ذکر شده معایبی مانند هزینه بری، زمانبر بودن و نیاز به پرسنل آموزش دیده برای استفاده از دستگاه‌ها و تجهیزات گران قیمت و سنگین دارد که این موارد معایب بزرگی برای استفاده از این روش‌ها می‌باشد.

یک راه حل مناسب جهت بهبود این امر می‌تواند استفاده از حسگرهای مبتنی بر فلورسانس برای سنجش این یون‌ها در محیط‌های آبی باشد. استفاده از نانو مواد در امر شناسایی فلزات سنگین یکی از راه‌های جدید و کارآمد

بوده که توجه محققان را به خود جلب کرده است. نقاط کوانتومی کربن با توجه به خصوصیتی که دارند مانند غیرسمی بودن، سنتز آسان، پیش ماده‌های ارزان قیمت، پایداری فتوشیمیایی بالا، پیک نشر باریک و امکان کامپوزیت کردن این نقاط کوانتومی، این نانو مواد را به گزینه‌های مناسبی برای ساخت حسگر نوری تبدیل کرده است. از طرفی نانوصفحات منگنز دی اکسید دارای ویژگی‌هایی مانند ظرفیت جذب خوب، طیف جذب گسترده، سنتز آسان و قابلیت کامپوزیت شدن هستند. با توجه به ویژگی‌های گفته شده می‌توان از این دو گروه نانو مواد برای شناسایی آنالیت‌های خاص در محیط آبی استفاده کرد.

در این پروژه از نقاط کوانتومی کربن آلاینده شده با نیتروژن و سولفور و کامپوزیت شده با نام صفحات منگنز دی اکسید به عنوان حسگر برای شناسایی یون آرسنیک در محیط‌های آبی استفاده شد و با توجه به بهینه‌سازی‌های صورت گرفته pH مناسب برای شناسایی آرسنیک  $\text{pH}=6.5$  و زمان حسگری ۱۰ دقیقه به دست آمد. گستره خطی حسگر بین ۲-۴۵ ppb بود و حد تشخیص ۱.۰۳ ppb محاسبه گردید. حسگر از تکرارپذیری، تکثیرپذیری و گزینش پذیری مناسبی برخوردار است.

سیگنال پاسخ حسگر برای شناسایی آرسنیک به صورت افزایش شدت فلورسانس بود. نانوصفحات منگنز دی اکسید ابتدا باعث خاموشی فلورسانس نقاط کوانتومی کربن گردیدند که این خاموشی با توجه به داده‌های بدست آمده نشأت گرفته از دو نوع مکانیسم خاموشی اثر فیلتر داخلی و مکانیسم خاموشی فورستر بوده است. دلیل روشن شدن دوباره نقاط کوانتومی را می‌توان به واکنش اکسایش- کاهش بین نانوصفحات منگنز دی اکسید و یون آرسنیک نسبت داد. از نقاط کوانتومی کربن آلاینده شده با نیتروژن به عنوان حسگر برای شناسایی یون کادمیوم در محیط‌های آبی استفاده شد و با توجه به بهینه‌سازی‌های صورت گرفته pH مناسب برای شناسایی کادمیوم  $\text{pH}=6.5$  و زمان حسگری ۷ دقیقه به دست آمد. گستره خطی حسگر بین ۲-۱۸ ppb بود و حد تشخیص ۰.۶۱ ppb محاسبه گردید. حسگر از تکرارپذیری، تکثیرپذیری و گزینش پذیری مناسبی برخوردار است. سیگنال پاسخ حسگر برای شناسایی کادمیوم به صورت افزایش شدت فلورسانس بود. دلیل روشن شدن و افزایش فلورسانس واکنش بین یون کادمیوم و گروه‌های نیتروژن موجود در سطح نقاط کوانتومی کربن است.



مکانسیم فلورسانس افزایش یافته‌ی کیلاسیون منجر به افزایش فلورسانس می‌گردد.

از مزایای حسگرهای سنتز شده می‌توان به هزینه بری پایین این حسگرها، در دسترس بودن پیش سازهای استفاده شده، حساسیت و گزینش پذیری خوب حسگرها، گستره خطی و حد تشخیص مناسب، کاربردی بودن حسگرها در امر شناسایی یون‌های آرسنیک و کادمیوم در محیط‌های آبی و زمان پاسخ دهی مناسب اشاره کرد. فرایند جذب سطحی مناسب‌ترین روش برای حذف فلزات سنگین از محیط آبی می‌باشد. این روش به دلیل مصرف انرژی کم، بازدهی بالا، قابلیت احیاءپذیری و هزینه عملیاتی پایین در مقایسه با دیگر روش‌ها مورد توجه است. زئولیت‌ها به عنوان جاذب‌های پرکاربرد در صنایع مختلف دارای مزایایی چون ساختار متخلخل، مساحت سطح بالا، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، غیر سمی و هم‌چنین از نظر اقتصادی مقرون به صرفه می‌باشند. بنابراین به عنوان یک ماده مناسب در حذف فلزات سنگین می‌توان از آن‌ها استفاده نمود. مهم‌ترین مشخصه‌های کربن فعال که باعث کاربرد گسترده آن شده است، شامل مقرون به صرفه بودن از نظر اقتصادی، مساحت سطح ویژه بالا، ساختار متخلخل، ظرفیت جذب بالا، قابلیت اصلاح آن با ترکیبات مختلف، کارایی بالا در حذف انواع آلاینده‌ها از محیط آبی می‌باشد. استفاده از کامپوزیت زئولیت- کربن فعال موجب افزایش مساحت سطح و در نتیجه افزایش کارایی جاذب در حذف فلزات کادمیوم و آرسنیک از محیط آبی می‌شود. در این طرح، کامپوزیت زئولیت Y-کربن فعال با استفاده از دو پیش‌ماده کربن فعال و زئولیت Y تحت شرایط هیدروترمال سنتز گردید.

پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب یون‌های آلاینده از قبیل زمان، pH، مقدار جاذب و غلظت اولیه محلول مورد مطالعه قرار گرفتند. میزان کارایی جذب فلزات با استفاده از جاذب در محلولی با غلظت ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر از یون‌های آرسنیک و کادمیوم بررسی شد و در نهایت مشخص گردید که جاذب مورد نظر توانسته است که آرسنیک و کادمیوم را به میزان قابل توجهی از محیط آبی حذف کند. به منظور بررسی نتایج حاصل از فرایند جذب، مدل‌های جذبی لانگمویر و فرن‌دلیچ مورد استفاده قرار گرفتند. ضرایب همبستگی نشان دادند که جذب بر روی کامپوزیت برای آرسنیک و کادمیوم با ایزوترم لانگمویر مطابقت بیشتری داشته است. هم‌چنین داده‌های آزمایش

با استفاده از مدل‌های سینتیکی مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفت و معادله‌ی شبه مرتبه دوم، همبستگی بهتری با داده‌های جذب داشت. نتایج به دست آمده از آزمایش‌های مربوط به سیستم پیوسته نشان داد که کامپوزیت ژئولیت Y-کربن فعال عملکرد بسیار خوبی در حذف فلزات سنگین داشته به طوری که با افزایش ارتفاع ستون کارایی حذف افزایش یافته است.

# منابع

- [۱] منصور انبیاء، فاطمه یزدی، محمد سپهریان، زهره فهیمی رودپشت، جاذب‌ها و نانوجاذب‌ها در تصفیه آب و پساب (اصول، فرایند و مدلسازی)، انتشارات سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، ۱۴۰۱.
- [2] Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., & Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *International journal of hygiene and environmental health*, 214(6), 442-448.
- [3] Sarmistha Sen Raychaudhuri, Paulami Pramanick, Pratik Talukder, Apaala Basak, Chapter 6 - Polyamines, metallothioneins, and phytochelatins - Natural defense of plants to mitigate heavy metals, Atta-ur-Rahman, *Studies in Natural Products Chemistry*, Elsevier, Volume 69, 2021, Pages 227-261.
- [4] Seyedeh Malahat Shadman, Marzieh Daneshi, Fatemeh Shafiei, Maryam Azimimehr, Mehrdad Rayati Khorasgani, Mehdi Sadeghian, Hasan Motaghi, Masoud Ayatollahi Mehrgardi, Chapter 8 - Aptamer-based electrochemical biosensors, Editor(s): Ali A. Ensafi, *Electrochemical Biosensors*, Elsevier, 2019, Pages 213-251.
- [5] Biranje, Akshaya & Azmi, Namrah & Tiwari, Abhishekh & Chaskar, Atul. (2021). Quantum Dots Based Fluorescent Probe for the Selective Detection of Heavy Metal Ions. *Journal of Fluorescence*.
- [6] Ali, Hazrat & Khan, Ezzat & Ilahi, Ikram. (2019). Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry*. 2019. 1-14.
- [7] KHADEM MOGHADAM IGDELOU, N., & GOLCHIN, A. (2019). Risk Assessment of Contamination of the Country's Soil and Water Resources with Arsenic. *IRANIAN JOURNAL OF SOIL AND WATER RESEARCH*, 50(7), 1612-1617.
- [8] Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. In *Interdisciplinary Toxicology* (Vol. 7, Issue 2, pp. 60–72). Walter de Gruyter GmbH.

[۹] واجارگاه، محمدفروهر و خلیلی، محسن و هدایتی، سیدعلی اکبر، ۱۳۹۲، اثرات آلودگی کادمیم بر اکوسیستم

های آبی، دومین همایش ملی حفاظت و برنامه ریزی محیط زیست، همدان

- [10] Z. Fang, J. Růžička and E. H. Hansen, An Efficient Flow-Injection System with On-Line Ion-Exchange Preconcentration for the Determination of Trace Amounts of Heavy Metals by Atomic Absorption Spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 1984,
- [11] 7. A. T. Townsend, K. A. Miller, S. McLean and S. Aldous, The Determination of Copper, Zinc, Cadmium and Lead in Urine by high Resolution ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998
- [12] 8. J. L. Gardea-Torresdey, J. R. Peralta-Videa, G. de la Rosa and J. G. Parsons, Phytoremediation of Heavy Metals and Study of the Metal Coordination by X-ray Absorption Spectroscopy, *Coordination Chemistry Reviews*, 2005, 249, 1797-1810.
- [13] 9. A. Eshkeiti, B. B. Narakathu, A. S. G. Reddy, A. Moorthi, M. Z. Atashbar, E. Rebrosova, M. Rebroš and M. Joyce, Detection of Heavy Metal Compounds Using a Novel Inkjet Printed Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) Substrate, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012.
- [14] Vázquez-González, Margarita & Carrillo-Carrión, Carolina. (2014). Analytical strategies based on quantum dots for heavy metal ions detection. *Journal of biomedical optics*.
- [15] Zhang, Xiaoshuo & Li, Chunhua & Zhao, Sheliang & Pang, Huiyun & Han, Yong & Luo, Xueli & Tang, Wenzhi & Li, Zhonghong. (2020). S doped silicon quantum dots with high quantum yield as a fluorescent sensor for determination of Fe<sup>3+</sup> in water. *Optical Materials*.
- [16] D., P., Saini, S., Thakur, A., Kumar, B., Tyagi, S., & Nayak, M. K. (2017). A "Turn-On" thiol functionalized fluorescent carbon quantum dot based chemosensory system for arsenite detection. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 328, pp. 117–126). Elsevier BV.
- [17] Devi, P., Rajput, P., Thakur, A., Kim, K.-H., & Kumar, P. (2019). Recent advances in carbon quantum dot-based sensing of heavy metals in water. In *TrAC Trends in Analytical Chemistry* (Vol. 114, pp. 171–195). Elsevier BV.

- [18] Ivleva, E.A. & Obraztsova, E.A. & Pavlova, Elizaveta & Morozova, Olga & Ivanov, D.G. & Kononikhin, A.S. & Klinov, Dmitry. (2020). Albumin-stabilized fluorescent metal nanoclusters: Fabrication, physico-chemical properties and cytotoxicity. *Materials & Design*.
- [19] Xu, Peipei & Liao, Guangfu. (2018). A Novel Fluorescent Biosensor for Adenosine Triphosphate Detection Based on a Metal–Organic Framework Coating Polydopamine Layer. *Materials*.
- [20] Qu, Jia & Jiang, Donghui & Wang, Lili & Liu, Kun & Xu, Xin & Yao, Chengbao & Sun, Wenjun. (2019). Optical nonlinear enhancement through interaction between Ag nanoparticles and CdSe quantum dots. *Journal of Materials Science*.
- [21] Yarur Villanueva, Francisco & Macairan, Jun-Ray & Naccache, Rafik. (2019). Ratiometric Detection of Heavy Metal Ions Using Fluorescent Carbon Dots. *Environmental Science: Nano*
- [22] Reimann, S. M., & Manninen, M. (2002). Electronic structure of quantum dots. In *Reviews of Modern Physics* (Vol. 74, Issue 4, pp. 1283–1342). American Physical Society (APS).
- [23] Bawendi, M. G., Steigerwald, M. L., & Brus, L. E. (1990). The Quantum Mechanics of Larger Semiconductor Clusters (“Quantum Dots”). In *Annual Review of Physical Chemistry* (Vol. 41, Issue 1, pp. 477–496). Annual Reviews.
- [24] Hu S, Tian R, Wu L, Zhao Q, Yang J, Liu J, et al. Chemical regulation of carbon quantum dots from synthesis to photocatalytic activity. *Chemistry–An Asian Journal*. 2013;8(5):1035-41.
- [25] Yoffe, A. D. (2001). Semiconductor quantum dots and related systems: Electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems. In *Advances in Physics* (Vol. 50, Issue 1, pp. 1–208). Informa UK Limited.
- [26] Xu X, Ray R, Gu Y, Ploehn HJ, Gearheart L, Raker K, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*. 2004;126(40):12736-7.
- [27] Rinzler A, Liu J, Dai H, Nikolaev P, Huffman C, Rodriguez-Macias F, et al. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 1998;67(1).

- [28] Wang Y, Hu A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*. 2014;2(34):6921-39.
- [29] Baker SN, Baker GA. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights. *Angewandte Chemie International Edition*. 2010;49(38):6726-44.
- [30] Yoo, Donggeon & Park, Yuri & Cheon, Banyoon & Park, Myoung-Hwan. (2019). Carbon Dots as an Effective Fluorescent Sensing Platform for Metal Ion Detection. *Nanoscale Research Letters*.
- [31] Sun D, Ban R, Zhang P-H, Wu G-H, Zhang J-R, Zhu J-J. Hair fiber as a precursor for synthesizing of sulfur-and nitrogen-co-doped carbon dots with tunable luminescence properties. *Carbon*. 2013;64:424-34.
- [32] Chandra S, Patra P, Pathan SH, Roy S, Mitra S, Layek A, et al. Luminescent S-doped carbon dots: an emergent architecture for multimodal applications. *Journal of Materials Chemistry B*. 2013;1(18):2375-82.
- [33] Kumar VB, Kumar R, Gedanken A, Shefi O. Fluorescent metal-doped carbon dots for neuronal manipulations. *Ultrasonics sonochemistry*. 2019;52:205-13.
- [34] Rahimi, Fatemeh, and Mansoor Anbia. "MnO<sub>2</sub> nanosheet-assisted ratiometric fluorescence probe for the detection of sulfide based on silicon nanoparticles and o-phenylenediamine." *Microchemical Journal* 190 (2023): 108583.
- [35] Ayala P, Arenal R, Loiseau A, Rubio A, Pichler T. The physical and chemical properties of heteronanotubes. *Reviews of modern physics*. 2010;82(2):1843.
- [36] Lingaraj Behera, Debasish Pati, Binod Bihari Sahu, Sasmita Mohapatra, One-step synthesis of Mn-carbon dot nanoprobe for signal-on detection of arsenic and reversible temperature sensing, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 653, 2022, 130002, ISSN 0927-7757
- [37] Wu M, Hou P, Dong L, Cai L, Chen Z, Zhao M, Li J. Manganese dioxide nanosheets: from preparation to biomedical applications. *Int J Nanomedicine*. 2019 Jul 3;14:4781-4800. doi: 10.2147/IJN.S207666. PMID: 31308658; PMCID: PMC6613456.

- [38] Łaskawiec, E., Dudziak, M. and Wyczarska-Kokot, J., 2018. Ultrafiltration for purification and treatment of water streams in swimming pool circuits. *Journal of Ecological Engineering*, 19(3).
- [39] Ahmadian, Moslem, and Mansoor Anbia. "Synthesis of spherical SBA-15 by poly (vinyl alcohol)/hydroxyl-terminated polybutadiene supermicelles as co-surfactant and its application for removal of diazinon from aqueous solution." *Environmental Technology & Innovation* 24 (2021): 101899.
- [40] Yazdi, Fatemeh, Mansoor Anbia, and Mohammad Sepehrian. "Recent advances in removal of inorganic anions from water by chitosan-based composites: A comprehensive review." *Carbohydrate Polymers* (2023): 121230.
- [41] Galvani, G.M., 2021. Estudo do impacto da temperatura de calcinação nas propriedades adsorptivas de nanofolhas de óxido de níquel.
- [42] Tulinski, M. and Jurczyk, M., 2017. Nanomaterials synthesis methods. *Metrology and Standardization of Nanotechnology: Protocols and Industrial Innovations*, pp.75-98.
- [43] Fosso-Kankeu, E. ed., 2019. *Nano and Bio-based Technologies for wastewater treatment: Prediction and Control Tools for the dispersion of Pollutants in the Environment*. John Wiley & Sons.
- [44] C. Guan, F. Su, X. S. Xhao, K. Wang, "Methane Storage in a template-synthesized Carbon", *Separation and Purification Technology*,64,124-126, (2008).
- [45] R. E. Morris. P. S. Wheatley, "Gas Storage in nanoporous Material", *Angewandte Chemie-International, Edition*,47, 4966-4981, (2008).
- [46] Chen, J.P. and Lin, M., 2001. Equilibrium and kinetics of metal ion adsorption onto a commercial H-type granular activated carbon: experimental and modeling studies. *Water Research*, 35(10), pp.2385-2394.
- [47] Vardhan, K.H., Kumar, P.S. and Panda, R.C., 2019. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 290, p.111197.



- [48] Gong, X., Li, W., Wang, K. and Hu, J., 2013. Study of the adsorption of Cr (VI) by tannic acid immobilised powdered activated carbon from micro-polluted water in the presence of dissolved humic acid. *Bioresource technology*, 141, pp.145-151.
- [49] F. Lonyi, H. E. Solt, J. Valyon, A. Boix, L. B. Gutierrez, The activation of NO and CH<sub>4</sub> For NO-SCR reaction over In- and Co-containing H-ZSM catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 345, 75-80, (2011).
- [50] Z. Xiaoya, D. Jianwei, L. Deqing, F. Shuanshi, T. Cuiping, Influence of A-Type Zeolite on Methane Hydrate Formation. *Chines Journal of Chemical Engineering* 17, 854-859, (2009).
- [51] D. Zhang, W. Li, Z. Liu, R. Xu, "Molecular Simulation of methane adsorbed in aluminophosphate molecular sieve AlPO<sub>4</sub>-11", *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 804, 84-94, (2007)
- [52] X. Liu, X. Xu, X. Zhao, X. Lu, " Adsorption Separation of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> on H- and Na-exchange  $\beta$ -Zeolite" (2008).
- [53] Hayati, Bagher, Afshin Maleki, Farhood Najafi, Fardin Gharibi, Gordon McKay, Vinod Kumar Gupta, Shivaraju Harikaranahalli Puttaiah, and Nader Marzban. "Heavy metal adsorption using PAMAM/CNT nanocomposite from aqueous solution in batch and continuous fixed bed systems." *Chemical Engineering Journal* 346 (2018): 258-270.
- [54] Khalfa, Leila, Ali Sdiri, Mohamed Bagane, and Maria Luisa Cervera. "A calcined clay fixed bed adsorption studies for the removal of heavy metals from aqueous solutions." *Journal of Cleaner Production* 278 (2021): 123935.
- [55] Patel, Himanshu. "Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review." *Applied Water Science* 9, no. 3 (2019): 1-17.
- [56] Zhang, Z., Li, J., Wang, X., Liang, A., & Jiang, Z. (2019). Aptamer-mediated N/Ce-doped carbon dots as a fluorescent and resonance Rayleigh scattering dual mode probe for arsenic(III). In *Microchimica Acta* (Vol. 186, Issue 9). Springer Science and Business Media LLC.
- [57] Yan, Z., Yao, W., Mai, K., Huang, J., Wan, Y., Huang, L., Cai, B., & Liu, Y. (2022). A highly selective and sensitive "on-off" fluorescent probe for detecting cadmium ions and cysteine

- based on nitrogen and boron co-doped carbon quantum dots. In RSC Advances (Vol. 12, Issue 13, pp. 8202–8210). Royal Society of Chemistry (RSC).
- [58] Jiang, L., Yuan, L., Xiang, Y., Song, F., Jiang, W., Ji, X., & Tu, Y. (2023). Dual-mode nanoprobe for selective detection of arsenite based on yellow fluorescent carbon dots. In Dyes and Pigments (Vol. 215, p. 111292). Elsevier BV.
- [59] Thakur, A., Chopra, T., & Devi, P. (2021). Green Synthesized Cu@Carbon Quantum Dots for Histidine and Arsenate Sensing. In IEEE Sensors Journal (Vol. 21, Issue 15, pp. 16464–16468). Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE).
- [60] Rahimi, Fatemeh & Anbia, Mansoor & Farahi, Mohadeseh. (2021). Aqueous synthesis of L-methionine capped PbS quantum dots for sensitive detection and quantification of arsenic (III). Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 417. 113361.
- [61] Li, J., Yang, L., Ruan, Y., Chu, S., Wang, H., Li, Z., Jiang, C., Liu, B., Yang, L., & Zhang, Z. (2020). Dual-Mode Optical Nanosensor Based on Gold Nanoparticles and Carbon Dots for Visible Detection of As(III) in Water. In ACS Applied Nano Materials (Vol. 3, Issue 8, pp. 8224–8231). American Chemical Society (ACS).
- [62] Zhang, Z., Li, J., Wang, X., Liang, A., & Jiang, Z. (2019). Aptamer-mediated N/Ce-doped carbon dots as a fluorescent and resonance Rayleigh scattering dual mode probe for arsenic(III). In Microchimica Acta (Vol. 186, Issue 9). Springer Science and Business Media LLC.
- [63] Yan, Z., Yao, W., Mai, K., Huang, J., Wan, Y., Huang, L., Cai, B., & Liu, Y. (2022). A highly selective and sensitive “on–off” fluorescent probe for detecting cadmium ions and cysteine based on nitrogen and boron co-doped carbon quantum dots. In RSC Advances (Vol. 12, Issue 13, pp. 8202–8210). Royal Society of Chemistry (RSC).
- [64] Wang, X., Duan, Q., Zhang, B., Cheng, X., Wang, S., & Sang, S. (2021). Ratiometric fluorescence detection of Cd<sup>2+</sup> based on N, S co-doped carbon quantum dots/Au nanoclusters. In Microchemical Journal (Vol. 167, p. 106269). Elsevier BV.
- [65] Anusuya, T. & Kumar, Veeresh & Kumar, Vivek. (2021). Hydrophilic graphene quantum dots as turn-off fluorescent nanoprobes for toxic heavy metal ions detection in aqueous media. Chemosphere. 282. 131019.

- [66] Mubarak, Mahmoud F., Ahmed M. Zayed, and Hanan A. Ahmed. "Activated Carbon/Carborundum@ Microcrystalline Cellulose core shell nano-composite: Synthesis, characterization and application for heavy metals adsorption from aqueous solutions." *Industrial Crops and Products* 182 (2022): 114896.
- [67] Nandi, Debabrata, Suman Kumar Ghosh, Abir Ghosh, Suchart Siengchin, Amrita Roy, Kaushik Gupta, Jyotishkumar Parameswaranpillai, Anil K. Bhowmick, and Uday C. Ghosh. "Arsenic removal from water by graphene nanoplatelets prepared from nail waste: A physicochemical study of adsorption based on process optimization, kinetics, isotherm and thermodynamics." *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 16 (2021): 100564.
- [68] Islam, Aminul, Siow Hwa Teo, Mohammad Tofayal Ahmed, Shahjalal Khandaker, Mohd Lokman Ibrahim, Dai-Viet N. Vo, G. Abdulkreem-Alsultan, and Abu Shamim Khan. "Novel micro-structured carbon-based adsorbents for notorious arsenic removal from wastewater." *Chemosphere* 272 (2021): 129653
- [69] Rahman, Hawraz Luqman, Hatice Erdem, Mehmet Sahin, and Mehmet Erdem. "Iron-incorporated activated carbon synthesis from biomass mixture for enhanced arsenic adsorption." *Water, Air, & Soil Pollution* 231, no. 1 (2020): 1-17.
- [70] Arul, Amutha, S. Kavitha, A. Anand Babu Christus, Velappa Jayaraman Surya, A. Ravikumar, and Yuvaraj Sivalingam. "Enhanced removal of Pb (II) and Cd (II) ions from aqueous systems using coated magnetic nanoparticles in activated carbon derived from corncob waste." *Surfaces and Interfaces* 40 (2023): 103095.
- [71] Zhang, Dawei, Kejing Zhang, Xiaolan Hu, Qianqian He, Jinpeng Yan, and Yingwen Xue. "Cadmium removal by MgCl<sub>2</sub> modified biochar derived from crayfish shell waste: Batch adsorption, response surface analysis and fixed bed filtration." *Journal of Hazardous Materials* 408 (2021): 124860.
- [72] Ahmad, Siti Zu Nurain, Wan Norharyati Wan Salleh, Nor Hafiza Ismail, Nur Aqilah Mohd Razali, Rafidah Hamdan, and Ahmad Fauzi Ismail. "Effects of operating parameters on cadmium removal for wastewater treatment using zeolitic imidazolate framework-L/graphene oxide composite." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9, no. 5 (2021): 106139.

- [73] Egirani, D. E., N. R. Poyi, and N. Shehata. "Preparation and characterization of powdered and granular activated carbon from *Palmae* biomass for cadmium removal." *International Journal of Environmental Science and Technology* 17, no. 4 (2020): 2443-2454.
- [74] Nazari G, Abolghasemi H, Esmaili M. Batch adsorption of cephalexin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016 Jan 1;58:357-65.
- [75] Bu N, Liu X, Song S, Liu J, Yang Q, Li R, Zheng F, Yan L, Zhen Q, Zhang J. Synthesis of NaY zeolite from coal gangue and its characterization for lead removal from aqueous solution. *Advanced Powder Technology*. 2020 Jul 1;31(7):2699-710.
- [76] Okamura M, Takagaki A, Toda M, Kondo JN, Domen K, Tatsumi T, Hara M, Hayashi S (2006) Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon. *Chem Mater* 18:3039–3045.
- [77] He Y, Guo S, Li S, Zhang L, Yin S. Study on the one-step hydrothermal synthesis of REY (rare earth Y) zeolites from kaolin activated by microwave heating. *Applied Physics A*. 2022 Feb;128(2):100.
- [78] Kumar A, Jena HM. Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Results in Physics*. 2016 Jan 1;6:651-8.
- [79] Lu X, Wei C, Zhao L, Gao J, Xu C. Modification of the Acidic and Textural Properties of HY Zeolite by AHFS Treatment and Its Coke Formation Performance in the Catalytic Cracking Reaction of N-Butene. *Catalysts*. 2022 Jun 11;12(6):640.
- [80] Xing, X., Huang, L., Zhao, S., Xiao, J., & Lan, M. (2020). S,N-Doped carbon dots for tetracyclines sensing with a fluorometric spectral response. In *Microchemical Journal* (Vol. 157, p. 105065). Elsevier BV.
- [81] Wang, H., Lu, Q., Hou, Y., Liu, Y., & Zhang, Y. (2016). High fluorescence S, N co-doped carbon dots as an ultra-sensitive fluorescent probe for the determination of uric acid. In *Talanta* (Vol. 155, pp. 62–69). Elsevier BV.
- [82] Han, Z., Zhang, H., He, L., Pan, S., Liu, H., & Hu, X. (2019). One-pot hydrothermal synthesis of nitrogen and sulfur co-doped carbon dots and their application for sensitive detection of curcumin and temperature. In *Microchemical Journal* (Vol. 146, pp. 300–308). Elsevier BV.

- [83] Yuan, A., Wang, X., Wang, Y., & Hu, J. (2009). Textural and capacitive characteristics of MnO<sub>2</sub> nanocrystals derived from a novel solid-reaction route. In *Electrochimica Acta* (Vol. 54, Issue 3, pp. 1021–1026). Elsevier BV.
- [84] Xiao, Q., Liang, Y., Zhu, F., Lu, S., & Huang, S. (2017). Microwave-assisted one-pot synthesis of highly luminescent N-doped carbon dots for cellular imaging and multi-ion probing. In *Microchimica Acta* (Vol. 184, Issue 7, pp. 2429–2438). Springer Science and Business Media LLC.
- [85] Feng, Z., Li, Z., Zhang, X., Xu, G., & Zhou, N. (2018). Fluorescent carbon dots with two absorption bands: luminescence mechanism and ion detection. In *Journal of Materials Science* (Vol. 53, Issue 9, pp. 6459–6470). Springer Science and Business Media LLC.
- [86] Gupta GK, Sagar P, Pandey SK, Srivastava M, Singh AK, Singh J, Srivastava A, Srivastava SK, Srivastava A. In situ fabrication of activated carbon from a bio-waste desmostachya bipinnata for the improved supercapacitor performance. *Nanoscale research letters*. 2021 May 13;16(1):85
- [87] Kalhor M, Banibairami S, Mirshokraie SA. Ni@ zeolite-Y nanoporous; a valuable and efficient nanocatalyst for the synthesis of N-benzimidazole-1, 3-thiazolidinones. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2018 Jul 3;11(3):334-44.
- [88] Kalhor M, Zarnegar Z. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SO<sub>3</sub>H@ zeolite-Y as a novel multi-functional and magnetic nanocatalyst for clean and soft synthesis of imidazole and perimidine derivatives. *RSC advances*. 2019;9(34):19333-46.
- [89] Kovo AS, Hernandez O, Holmes SM. Synthesis and characterization of zeolite Y and ZSM-5 from Nigerian Ahoko Kaolin using a novel, lower temperature, metakaolinization technique. *Journal of Materials Chemistry*. 2009;19(34):6207-12.
- [90] Kadhom, Mohammed, Khairi Kalash, and Mustafa Al-Furaiji. "Performance of 2D MXene as an adsorbent for malachite green removal." *Chemosphere* 290 (2022): 133256.



**Final Report**

**Detection of heavy metals and their removal from the  
aquatic environment using the columnar method  
(continuous)**

**Project manager**

**Prof. Mansoor Anbia**

**Iran University of Science and Technology**

**Faculty of chemistry**

**November 2023**