



نانو تکنولوژی

# لایه هیدروکسیدهای مضاعف روی- آلومینیوم به عنوان یک نانو جاذب برای حذف رنگزای REACTIVE YELLOW 84 از سیال های خروجی پساب نساجی

مترجم: عباس حاجی پور

## چکیده

در این پژوهش، لایه هیدروکسیدهای مضاعف روی- آلومینیوم سنتز شد و از نظر ساختاری و مورفولوژیکی بوسیله دیفرانسیال اشعه ایکس، اسپکتروسکوپی تبدیل فوریه مادون قرمز، میکروسکوپ، الکترونی عبوری و تکنیک های جذب- دفع  $N_2$  بررسی شد. ماده نانو ساختار غیر آلی بدست آمده به عنوان یک نانو جاذب جدید برای جدا کردن رنگزای Reactive Yellow 84 (RY84) از محلول های آبی بکار برده شد، که می تواند از نظر طیف سنجی در  $\lambda = 359 \text{ nm}$  دیده شود. تاثیر پارامترهای مختلف از قبیل نوع آنیون بین دو لایه در ساختار Zn-Al LDH، نرخ جریان نمونه، شرایط شستشو، مقدار نانو جاذب، حجم نمونه و یون های همراه بر روی بازده نگهداری بررسی شد و بهینه شد. نتایج نشان داد که مقادیر کم RY84 می تواند با استفاده از یک ستون پر شده با  $30 \text{ mg}$  از Zn-Al ( $\text{NO}_3$ ) LDH در  $\text{pH} = 8$  نگهداری شود و بوسیله  $2/5 \text{ mL}$  از  $2/0 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH تمییز شود. تحت شرایط بهینه آزمایشگاهی، حد شناسایی و انحراف معیار نسبی به ترتیب  $0/04 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$  و  $1/8\%$  بودند. گراف کالیبراسیون با استفاده از سیستم استخراج فاز جامد ارائه شده در محدوده  $0/15 - 1/5 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$  با یک ضریب همبستگی  $0/9982$  خطی بود. این روش به طور موفقی برای حذف RY84 از چندین سیال خروجی پساب نساجی بکار برده شد.

## مقدمه

کنترل آلودگی، امروزه نگرانی اصلی علوم زیست محیطی است. رنگزاهای سنتزی به طور گسترده ای در رنگرزی نساجی، چاپ، رنگ، عکاسی، داروها، وسایل آرایشی، و دیگر صنایع استفاده می شوند. تقریباً، ۱۵-۱۰٪ از رنگزاهای در طول فرآیند رنگرزی به داخل محیط زیست رها می شوند، و در پساب های نساجی رها می شوند. رنگزاهای نساجی به دلیل آنکه به سختی با سیستم های تصفیه پساب متداول تصفیه می شوند و اگر تصفیه نشوند می توانند باعث مشکلات بهداشتی دراز مدت شوند، به صورت بالقوه سمی هستند. از طرف دیگر، پساب فرآیندهای رنگرزی بوسیله قابلیت تجزیه بیولوژیکی کم توصیف می شوند. در سال های اخیر، رنگزاهای راکتیو به علت مزیت هایی از قبیل شرایط فرآیند رنگرزی بهتر و رنگ های براق، بسیار استفاده می شوند.

عموماً رنگزاهای راکتیو شامل گروه های عاملی از قبیل آزو، آنتراکینون، فتالوسیانین، فرم آزین، و اکسازین به عنوان رنگساز می باشند. در میان رنگزاهای راکتیو، تقریباً ۶۶٪ رنگزاهای آزو هستند. رنگزاهای راکتیو به دلیل درجه بالای سولفودار کردن بسیار محلول در آب هستند و هم تحت شرایط

هوازی معمولی که در سیستم های تصفیه بیولوژیکی متداول یافت می شوند، غیر قابل تجزیه هستند. فرآیندهای شیمیایی و فیزیکی متفاوت برای حذف رنگزاهای بوسیله فناوری های تصفیه متداول از قبیل اکسیداسیون بیولوژیکی و شیمیایی، انعقاد شیمیایی، شاورسازی کف، الکترولیز، تجزیه بیولوژیکی، اکسیداسیون پیشرفته، فتوکاتالیست، روش های الکتروشیمیایی به طور معمول استفاده می شوند، اما اغلب از نقطه نظر اقتصادی هزینه بر هستند. با این حال استخراج فاز جامد (SPE)، یک روش موثر است و می تواند برای استخراج انتخابی رنگزاهای از محلول های آبی مورد استفاده قرار گیرد. انواع مختلف جاذب های معدنی یا آلی از قبیل دانه های سیلیکا، کربن فعال شده، زئولیت ها، دانه های پلی آمین ها، رزین های پلی اوراتان، ژل ها، کالیکس آننها، کیتوسان در فرآیندهای SPE بکار می روند. لایه هیدروکسیدهای مضاعف (LDHs) اخیراً توسط تحقیقات ما به عنوان کلاس جدیدی از نانو جاذب ها در SPE بعضی از آنیون ها از محلول های آبی معرفی شده اند. LDHs به عنوان مبادله کننده های آنیون، جاذب ها، تثبیت کننده های دارو، کاتالیست ها، نانو واکنشگرهای فاز جامد، کامپوزیت های پلیمر، و مواد زیست فعال بکار برده می شوند. کاربرد

صاف در اسلات نمونه پرس شدند. بعلاوه، طیف‌های ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) بر روی (Shimadzu 8400 series)، یک اسپکتروفتومتر تبدیل فوریه مادون قرمز با استفاده از روش قرص KBr با نسبت ماده/ KBr، ۱۰۰:۱ جرمی ثبت شدند. تصاویر TEM با استفاده از یک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، مدل PHILIPS SM10 مجهز به پوششگر تخت-خوابیده تصویر EPSON 8300 در ولتاژ شتاب دهنده keV ۱۵۰ بدست آورده شد.

ایزوترم‌های جذب-دفع نیتروژن، مساحت سطح، توزیع اندازه ذرات و حجم منفذ بوسیله ارزیابی‌های جذب-دفع نیتروژن در KYV با استفاده از یک آنالیزور BEISORP (BEL Japan, Inc.) و برنامه تجزیه و تحلیل داده‌های جذب-دفع نسخه 6.1.0.4 ارزیابی شدند.

نمونه‌ها در خلاء در  $373 \text{ K}$  برای ۴ ساعت قبل از اندازه‌گیری‌ها گاز زدایی شدند. مساحت سطح BET بوسیله روش BET چند نقطه ای بوسیله داده‌های جذب در محدوده فشار نسبی ( $P/P_0$ )  $0.05 - 0.35$  ارزیابی شد. توزیع شعاع منافذ ( $r_p$ ) بوسیله مدل Barret-Joyner-Halenda (BJH) با استفاده از قسمت‌های جذب ایزوترم‌ها بررسی شد. حجم جذب نیتروژن در فشار نسبی  $0.990$  برای ارزیابی حجم منفذ ( $V_p$ ) و قطر متوسط منفذ استفاده شد. Electrical furnace مدل Ex.1200-30L (شرکت Exciton، ایران) و گاز  $\text{N}_2$  در فرآیند تهیه LDH استفاده شد. مقادیر pH با متر Metrohm (مدل 8۲۷) با الکترود شیشه ای مرکب ارزیابی شدند. یک ترازو تحلیلی برقی (GR-200، ژاپن) برای وزن کردن مواد جامد استفاده شد.

#### محلول‌های استاندارد و واکنشگرها

تمام مواد شیمیایی استفاده شده از درجه تحلیلی واکنشگر بودند و تمام محلول‌ها با استفاده از آب دی یونیزه بسیار خالص تهیه شدند (شرکت Shahid Ghazi، تبریز، ایران). محلول‌های موجود RY84 ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) در آب دی یونیزه تهیه شدند و محلول‌های کم غلظت تر بوسیله رقیق کردن مناسب محلول‌های موجود با آب دی یونیزه تهیه شدند. تمام محلول‌های RY84 در وسایل شیشه ای رنگ کهربا در تمام آزمایش حفظ شدند. رنگزای آزو، RY84، از شرکت Alvan Sabet (ایران) با خلوص ۹۹٪ خریداری شدند. تمام نمک‌های استفاده شده برای مطالعه تداخل، NaOH، و پیش‌سازهای LDH، یعنی هگزا هیدرات نیترات روی (نیترات روی ۶ آبه) خالص شده ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%)، نونا هیدرات نیترات آلومینیوم (نیترات آلومینیوم ۹ آبه) ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 99%) از Darmstadt Merck (آلمان) خریداری شدند. پی پت‌ها و وسایل استفاده شده برای تحلیل اثر در اسید نیتریک ۱۵٪ (v/v) در حداقل به مدت یک شب نگهداری شد و سپس سه بار با آب دی یونیزه قبل از استفاده شسته شد.

#### تهیه لایه هیدروکسیدهای مضاعف روی-آلومینیوم

LDH  $\text{Zn-Al}(\text{NO}_3)_2$  با استفاده از روش باهم‌رسوبی با pH کنترل شده، به دنبال تکمیل حرارتی تهیه شد. سنتز تحت جو  $\text{N}_2$  انجام شد و تمام محلول‌ها با استفاده از آب دی یونیزه برای اجتناب از ناخالصی تهیه شدند. در کار حاضر، نسبت مولار انتخاب شده  $\text{Zn}^{2+}:\text{Al}^{3+}$  برای سنتز پیش‌سازهای LDH، ۲:۱ بود. بدین منظور،  $2/970 \text{ g}$   $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $1/875 \text{ g}$   $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  از مخلوط آب و اتانول (۱:۱) تحت همزدن شدید

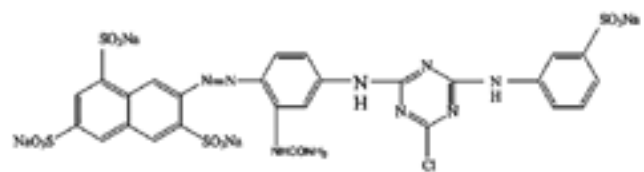
وسیع LDHs ممکن است تا حدی که مربوط به ساختار لایه ای ویژه و یونهای قابل تعویض در ترکیب است، قابل درک باشد. فرمول اصلی LDHs،  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{b+}[\text{A}^{n-}]_{b/n,m} \cdot \text{H}_2\text{O}$  است، جایی که  $\text{M}^{2+}$  و  $\text{M}^{3+}$  کاتیون‌های ۲ بار مثبت و ۳ بار مثبت در موقعیت‌های هشت وجهی در داخل لایه‌های هیدروکسید هستند، An- آنیون بین لایه ای با بار منفی n است و b بار لایه می باشد و m تعداد مولکول‌های آب می باشد. آنیون‌های در بین لایه‌های LDHs قابل مبادله هستند و ساختار لایه ای می تواند ترکیبی از آنیون‌های مختلف باشد. بنابراین، آنها به عنوان گروه برجسته‌ای از مواد هیبرید مورد توجه هستند. همانطور که در بالا اشاره شد، به علت بار مثبت لایه ثابت LDH، ظرفیت بالای تبادل آنیون، مساحت سطح بزرگ، پایداری حرارتی خوب، ساختار ضد آب و باز تولید

سریع، LDHs به عنوان کلاس جدیدی از نانو جاذب‌های سبز برای SPE آنیون‌های آلی یا غیر آلی مورد توجه می‌باشند. اگرچه  $\text{Zn-Al}(\text{NO}_3)_2$  LDH (اخیرا برای استخراج فسفات از محلول‌های آبی بوسیله دیگر محققان مورد استفاده قرار گرفته است، اما هیچ تلاشی برای بکار بردن LDH در حذف آلودگی‌های آلی از قبیل پیگمنت‌ها و رنگزاهای صورت نگرفته است. بنابراین، در این تحقیق، ما LDH  $\text{Zn-Al}(\text{NO}_3)_2$  به عنوان یک نانو جاذب برای حذف رنگزای Reactive Yellow 84 (شکل ۱) از سیال خروجی پساب نساجی بکار بردیم که می تواند از نظر طیف سنجی در  $\lambda = 359 \text{ nm}$  دیده شود. تاثیر پارامترهای مختلف بر روی بازده نگهداری رنگزای RY84 با روش معین بررسی شد و روش ارائه شده به طور موفقیتی برای جدا کردن و تعیین RY84 در چندین نمونه پساب نساجی بکار برده شد.

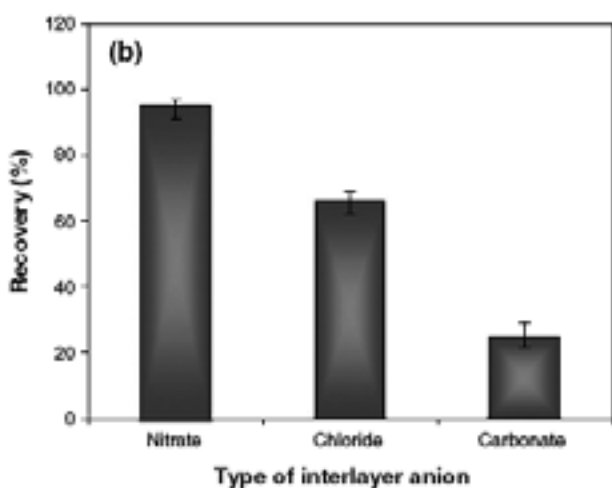
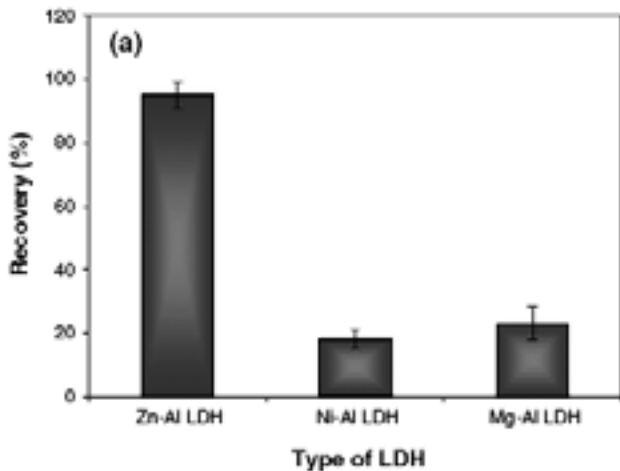
#### بخش تجربی

##### دستگاه‌ها و وسایل

اسپکتروفتومتر Shimadzu UV-Vis 1601PC (ژاپن) با محدوده طول موج  $200 - 800 \text{ nm}$  برای ثبت طیف‌ها و اندازه‌گیری جذب مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه مجهز به لامپ منبع دوگانه (تنگستن و دوتریوم به ترتیب برای محدوده Vis و UV)، سل کوارتز  $10 \text{ cm}$  و دتکتور Si-PD بود. پهنای باند طیف و زمان پاسخگویی به ترتیب در  $2 \text{ nm}$  و  $0.2 \text{ s}$  تنظیم بود.  $2 \text{ mL}$  کارتریج پلی پروپیلن ( $30 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ ) (شرکت Shafa، ایران) پر شده با  $300 \text{ mg}$  از LDH  $\text{Zn-Al}(\text{NO}_3)_2$  و ثابت شده با الیاف پلی استر کوچک در هر دو انتها برای جلوگیری از هدر رفتن مواد برای از قبل قرار دادن آنالیت‌ها در روش‌های SPE استفاده شد. نرخ جریان محلول در میان ستون با استفاده از یک پمپ سیال هوا محور (air-driven fluid pump) مدل P34112 (تایوان) کنترل شد. به منظور مطالعه ساختاری LDH، ارزیابی‌های XRD بر روی یک پراش سنخ پودری Siemens D5000 X-ray (منبع تابش  $\text{Cu K}_\alpha$ ،  $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ ) بین  $2^\circ$  و  $70^\circ$  تولید شده در  $40 \text{ kV}$  و  $35 \text{ mA}$  در دمای اتاق انجام شد. نمونه‌ها برای XRD پودر شدند و سپس به صورت



شکل ۱. ساختار شیمیایی Reactive Yellow 84 (RY84)



شکل ۲. تاثیر نوع LHD با آنیون بین لایه ای مشابه (a)، و نوع آنیون بین لایه ای، بین لایه‌های هیدروکسید در نانو جاذب (b Zn-Al LDH) بر روی نگهداری RY84

نمایش می دهد. همانطور که دیده می شود، بهترین نتایج در حالت Zn-Al LDH با نسبت مولار  $Zn^{2+}:Al^{3+}$  (۲:۱) بدست آورده شد. بنابراین، Zn-Al LDH به عنوان نانو جاذب برای SPE، از RY84 از محلول‌های آبی استفاده شود. همانطور که در بالا اشاره شد، نوع آنیون بین لایه نیز مهم است و می تواند در بازده نگهداری به علت فضای بین لایه ای حاصل شده تاثیر داشته باشد. بنابراین، سه Zn-Al LDHs با آنیون های بین لایه ای مختلف از قبیل  $Cl^-$ ،  $NO_3^-$  و  $CO_3^{2-}$  سنتز شد و برای حذف RY84 آزمایش شد. همانطور که در شکل ۲b مشاهده می گردد، بالاترین بازبازی در حالت آنیون بین لایه‌ای  $NO_3^-$  بدست آورده شد و LDH  $Al(NO_3^-)$  سپس در آزمایش های بعدی استفاده شد.

#### توصیف لایه هیدروکسیدهای مضاعف روی-آلومینیوم

مجموعه از توصیفات برای شناخت بهتر خصوصیات ساختاری ماتریس جذب سطحی، که در این مطالعه به عنوان استخراج کننده فاز جامد استفاده شده بودند، انجام شد. دیفراکسیون اشعه ایکس پودری (XRD)، یک تکنیک بسیار قوی برای توصیف ساختار مواد می باشد. شکل ۳a الگو LDH  $Zn-Al(NO_3^-)$  XRD را نشان می دهد. انعکاسات

در دمای اتاق اضافه شدند. pH در  $9 \pm 0.2$  بوسیله اضافه کردن  $1 \text{ mol L}^{-1}$  محلول NaOH نگه داشته شد.

سپس، ماده آبی بدست آمده برای تکمیل حرارتی در دمای ثابت  $60^\circ\text{C}$  در حدود ۲۴ ساعت قرار داده شد. پس از آن، رسوب بدست آمده بوسیله سانتریفیوژ در  $4000 \text{ rpm}$  برای مدت ۱۰ دقیقه جدا شد و سه بار با آب دی یونیزه شسته شد و در دمای  $50^\circ\text{C}$  برای مدت ۸ ساعت خشک شد.

#### آماده سازی ستون

ستون SPE بوسیله اضافه کردن  $300 \text{ mg}$  از  $Zn-Al(NO_3^-)$  LDH به داخل کارتج پلی پروپیلن  $2 \text{ mL}$  خالی با استفاده از روش پر کردن خشک تهیه شد. هر دو انتهای ستون با استفاده از بخش کوچکی از الیاف پلی استر برای نگهداری نانو جاذب در داخل ستون گرفته شد. قبل از بارگذاری نمونه، ستون با  $3 \text{ mL}$  از محلول NaOH،  $3 \text{ mol L}^{-1}$  تمیز شد و بوسیله عبور فقط  $5 \text{ mL}$  از آب دی یونیزه از میان ستون قبل از هر استفاده مناسب شد.

#### آماده سازی نمونه

چندین پساب نساجی به عنوان نمونه های واقعی برای بررسی بوسیله روش ارائه شده انتخاب شدند. نمونه ها از طریق کاغذ فیلتر باند سیاه برای حذف هر گونه ذرات معلق فیلتر شد. سپس، مقادیر یکسان  $150 \text{ mL}$  از هر نمونه به دنبال روش شرح داده شده در قسمت «روش کار اصلی» بررسی شد.

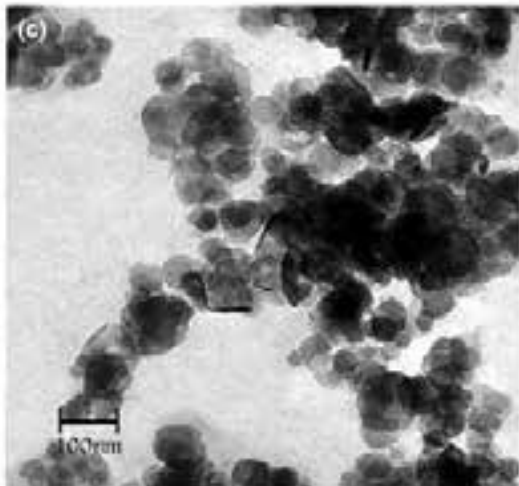
#### روش کار اصلی

برای استخراج و تعیین RY ۸۴ بوسیله روش SPE، مقادیر یکسان  $150 \text{ mL}$  از محلول استاندارد آب دار یا محلول نمونه شامل RY ۸۴ در محدوده  $15-115 \text{ mL}$  (pH=۸) از میان نانو جاذب  $Zn-Al(NO_3^-)$  LDH در ستون در نرخ جریان  $3 \text{ mL min}^{-1}$  عبور داده شد. پس از بارگذاری، آنالیت حفظ شده بر روی ستون با  $2/5 \text{ mL}$  از محلول NaOH،  $3 \text{ mol L}^{-1}$  در نرخ شستشو  $1 \text{ mL min}^{-1}$  شسته شد. غلظت RY ۸۴ از نظر اسپکتروفتومتری بوسیله اندازه گیری محلول در  $359 \text{ nm}$  نشان داده شد.

#### نتایج و بحث

LDHs شامل لایه هیدرو تالکیت با بار مثبت از هیدروکسید فلزی و ناحیه بین لایه ای که معمولا بوسیله گونه های آنیونیک و مولکول های آب پر شده است، می باشد. فاصله بین لایه های هیدروکسید به شکل «مجاری» می تواند بسیار متفاوت تر از یک طیف گسترده باشد.

LDHs اتصالات بین لایه ای نسبتا ضعیف دارند و در نتیجه، انواع مختلف آنیون های غیر آلی و آلی توانستند به داخل بین لایه هیدروکسید بوسیله واکنش مبادله یون ساده یا جذب سطحی معرفی شوند. از طرف دیگر، دانسیته بار و ظرفیت مبادله آنیون LDHs می تواند بوسیله انواع مختلف کاتیون های ۲ بار مثبت و ۳ بار مثبت و نسبت آنها در ساختار LDH کنترل شود. بنابراین، سه LDHs با کاتیون های مختلف ۲ بار مثبت، یعنی  $Zn^{2+}$ ،  $Ni^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  تحت شرایط مشابه سنتز شدند و در SPE، RY84 استفاده شدند. شکل ۲a تاثیر نوع LDH با آنیون بین لایه‌ای  $NO_3^-$  بر روی نگهداری



شکل ۴. a. ایزوترم‌های جذب/ دفع نیتروژن، b. منحنی توزیع اندازه منافذ Zn-Al-LDHs با نسبت مولار  $Zn^{2+}:Al^{3+}$ ، ۲:۱ (لوزی توپر)، ۳:۱ (دایره تو پر)

Samples	Molar ratio ( $Zn^{2+}:Al^{3+}$ )	Average pore-size (nm)	Pore volume ( $cm^3 g^{-1}$ )	Specific surface area ( $m^2 g^{-1}$ )
$Zn_2-Al(NO_3)_3$ -LDH	2:1	35.584	0.3481	39.131
$Zn_3-Al(NO_3)_3$ -LDH	3:1	36.211	0.0986	10.897

جدول ۱. مشخصات فیزیکی شیمیایی نمونه‌های Zn-Al( $NO_3$ )-LDH

هیستروزیس ۳H در فشار نسبی بالا و همچنین منحنی هیستروزیس ۲H در فشار نسبی کم نشان داد، که نوعی از جامد مزو متخلخل می باشد. جذب ماکزیمم گاز نیتروژن و سطح مخصوص با افزایش نسبت مولار  $Zn^{2+}:Al^{3+}$  از ۲ به ۳ کاهش می یابد. توزیع اندازه منفذ چند وجهی با توجه به منحنی توزیع شعاع منفذ که در شکل ۴ نشان داده شده است، بیشتر تایید می شود. پارامترهای ساختاری منفذ نمونه های مطالعه شده از قبیل مساحت سطح مخصوص، متوسط اندازه منفذ و حجم منفذ در جدول ۱ لیست شده است.

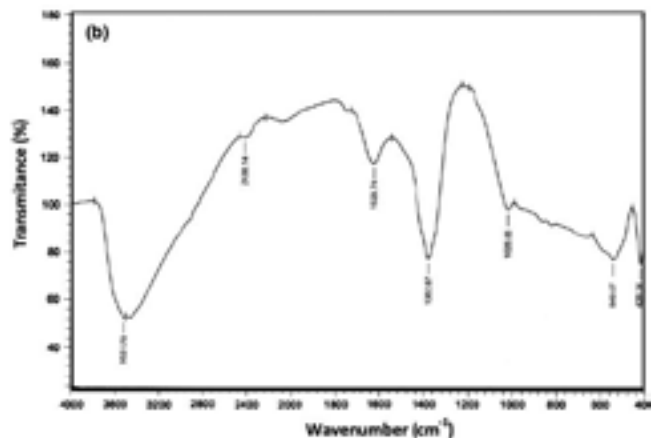
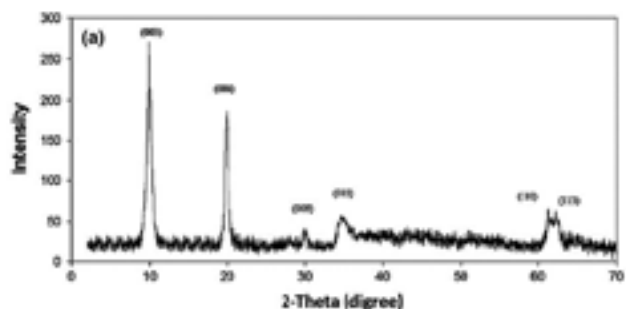
#### بهینه کردن شرایط استخراج فاز جامد

برای بدست آوردن اطلاعات مناسب تر از این سیستم SPE، پارامترهای مختلف از قبیل مقدار pH، LDH محلول نمونه، نوع و غلظت شوینده، تاثیر نرخ های جریان نمونه و شوینده بر بازده استخراج مطالعه و بهینه شد. بهینه کردن روش بوسیله تغییر در یک پارامتر در حالیکه دیگر پارامترها ثابت نگه داشته شد، انجام شد.  $0.8 \text{ Mg mL}^{-1}$  از محلول RY84 برای تمام ارزیابی های استفاده شد و ۳ آزمایش غیر وابسته برای هر متغیر بهینه شده انجام شد. درصد بازیابی که از مقدار RY84 در نمونه اولیه و مقدار RY84 شسته شده از ستون محاسبه می شود، به عنوان سیگنال تحلیلی استفاده شد.

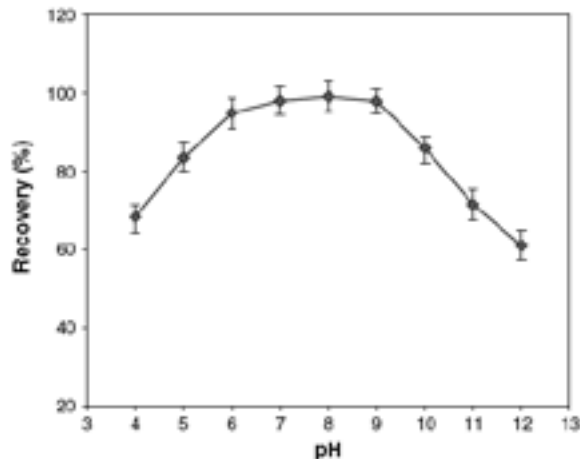
#### تاثیر pH

مشخصه صفحات (3 0 0) (6 0 0) (9 0 0) و (5 1 0)، LDH مشاهده می گردد. در منطقه نزدیک به  $2\theta = 61^\circ - 63^\circ$ ، نوع دوتایی صفحات (0 1 1) - (3 1 1)، از LDH نیز مشاهده شد. همانطور که مشاهده می گردد، Zn-Al( $NO_3$ )-LDH انعکاسات مشخصه LDH هیدروتالکیت مانند را نشان می دهد و هیچ فاز کریستالی دیگر ارائه نشدند. اسپکتروسکوپی جذب مادون قرمز برای شناخت طبیعت و تشابه آنیون های بین لایه ای و حضور فازهای ناخالصی استفاده شد. باند جذبی حدود  $3521 \text{ cm}^{-1}$  نشان داده شده در طیف FT-IR پیش ماده Zn-Al( $NO_3$ )-LDH (شکل ۳b) می تواند مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل LDH و مولکول های آب بین لایه ای باشد. حالت خمشی مولکول های آب، سبب باند ضعیفی در  $1629 \text{ cm}^{-1}$  می باشد. باند با پیک ماکزیمم در  $1382 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی یون های  $NO_3^-$  موجود در مجاری بین لایه ای می باشد و در نهایت، باند در  $543$  و  $426 \text{ cm}^{-1}$  به حالت های کششی و ارتعاشات خمشی M-O-H نسبت داده شد. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نیز به منظور بررسی مورفولوژی و الگوی توزیع LDH Zn-Al( $NO_3$ )- نانو ساختار (شکل ۳c) بکار برده شد. همانطور که مشاهده می گردد، پلاکت های کوچک LDH به صورت یکنواخت در سرتاسر محلول دیسپرس شدند. از اینرو، LDH تهیه شده به عنوان یک نانو جاذب جدید برای استخراج RY84 قبل از تعیین بوسیله طیف سنجی مطرح شد.

ایزوترم های جذب- دفع نیتروژن نمونه های LDH Zn-Al( $NO_3$ )- با نسبت های مولار مختلف  $Zn^{2+}:Al^{3+}$  و توزیع های اندازه خلل و فرج نظیر آنها در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۴ می توان دریافت، ایزوترم های جذب- دفع نیتروژن بر طبق کلاس بندی (BDDT) (Brunauer-Deming-Deming-Teller) از نوع IV می باشند و منحنی



شکل ۳. a. الگوی XRD، b. طیف FT-IR، c. تصویر TEM Zn-Al( $NO_3$ )-LDH



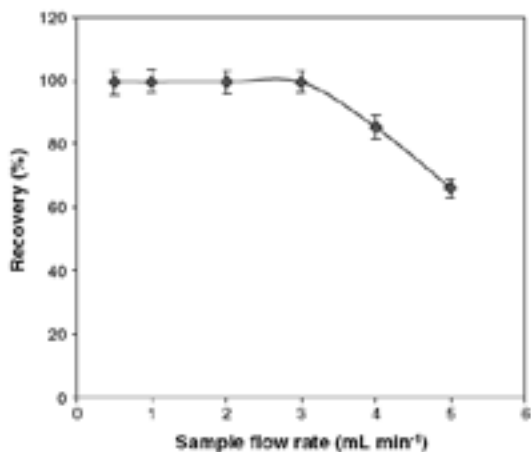
شکل ۶. تاثیر نرخ جریان بارگذاری نمونه بر روی نگهداری RY84 روی نانو جاذب Zn-Al(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> LDH

تفاوت در نرخ جریان محلول نمونه در محدوده ۰/۵-۱۵ mL min<sup>-1</sup> از میان ستون پر شده با استفاده از پمپ سیال هوا محور بررسی شد. نتایج در شکل ۶ نشان داده است. می توان دریافت که نگهداری RY84 تقریباً تا نرخ جریان ۳ mL min<sup>-1</sup> تغییر نمی کند. با این حال، در نرخ های بالاتر از ۳ mL min<sup>-1</sup> بازده نگهداری RY84 کاهش می یابد. از اینرو، نرخ جریان ۳ mL min<sup>-1</sup> در این پژوهش استفاده شد.

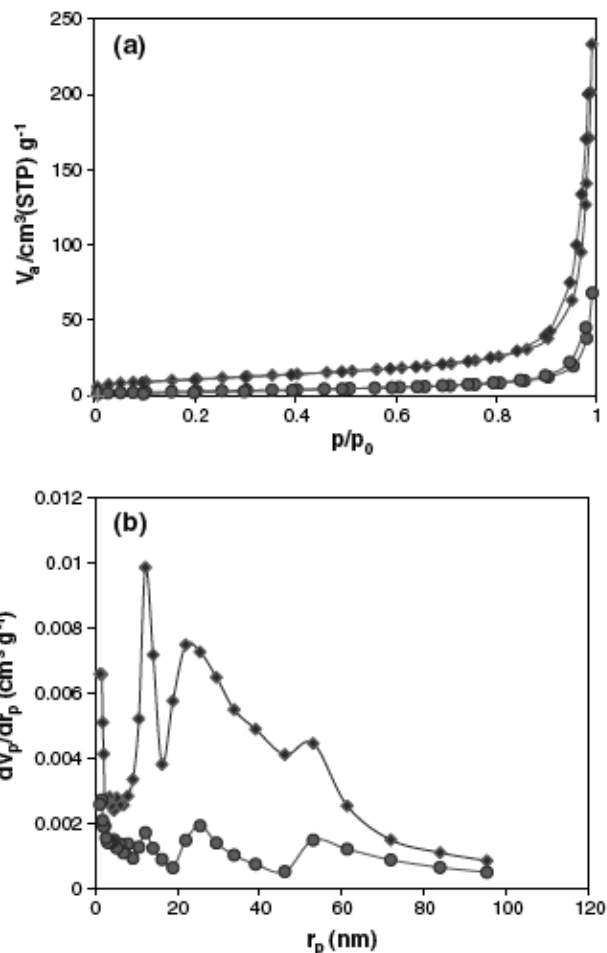
#### بهینه سازی شرایط شستشو

تعدادی آزمایش برای انتخاب واکنشگر شستشو دهنده مناسب برای شستشو RY84 باقی مانده از نانو جاذب Zn-Al(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> LDH انجام شد. بدین منظور، شوینده های مختلف از قبیل NaCl، NaOH، و Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> بررسی شدند. نتایج نشان داد که بهترین بازبازی وقتی که NaOH به عنوان شوینده استفاده شد، بدست آورده شد. همچنین غلظت، حجم و نرخ جریان محلول NaOH نیز بهینه شدند.

برای این منظور، غلظت های مختلف (۰/۲۵-۴-۱ mol L) NaOH برای شستشوی RY84 نگهداری شده از ستون مورد بررسی قرار گرفت. بر



شکل ۷. تاثیر حجم شوینده بر بازبازی RY84 از نانو جاذب Zn-Al(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> LDH



شکل ۵. تاثیر pH بر روی نگهداری RY84 روی نانو جاذب Zn-Al(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> LDH

در مطالعات SPE، اولین فاکتور مهم برای بازبازی های کمی (مقداری) از آنالیت ها است. تاثیر pH بر روی بازبازی RY84 در محدوده ۴-۱۲ مورد بررسی قرار گرفت، و نتایج در شکل ۵ نشان داده شد. مشاهده می گردد که نگهداری RY84 به pH محلول نمونه است و محدوده pH بهینه حدود ۶-۹ بود. در  $pH < 4$ ، ظرفیت جذب به علت انحلال مواد لایه ای در محیط اسیدی قوی، کم بود. برای  $pH < pH_{pzc}$ ، سطح LDH به صورت مثبت باردار می شود و تمایل به جذب RY84 دارد. همچنانکه pH نزدیک می شود، با توجه به LDH بار سطح کاهش یافته سبب کاهش برهمکنش های RY84-LDH می شود و منجر به جذب کم RY84 می شود. نگهداری pH در محدوده بین ۶ و ۹ برهمکنش الکترواستاتیک بین لایه های LDH و RY84 را تسهیل می بخشد. افزایش در غلظت آنیون های OH<sup>-</sup> رقابت کننده در pH بالاتر از ۹/۰ می تواند دلیلی برای کاهش مشاهده شده در بازبازی در pH بالاتر باشد. بر طبق نتایج بدست آمده، برای pH=۸ آزمایشات بعدی انتخاب شد و محلول بافر برای تنظیم pH محلول استاندارد و/یا نمونه های واقعی به دلیل محدوده وسیع pH بهینه استفاده نشد.

#### تاثیر نرخ جریان بارگذاری نمونه

تاثیر نگهداری RY84 بر روی LDH Zn-Al(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> در ابعاد نانو بوسیله

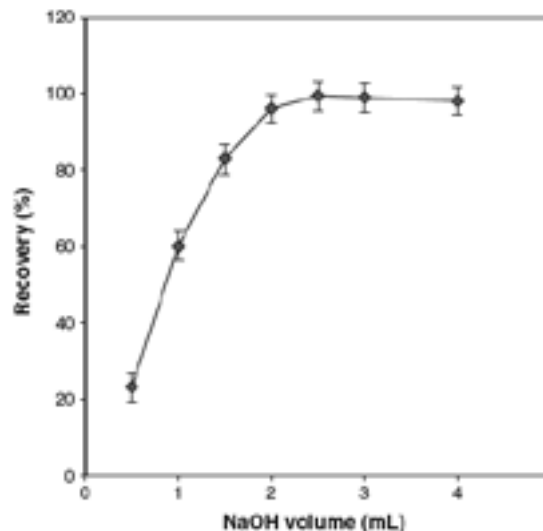


همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده است، مقدار بازیابی RY84 وقتی کمی بود که حجم نمونه بین محدوده‌های ۱۰-۱۵۰ mL انتخاب شد. بالای ۱۵۰ mL، بازیابی برای آنالیت کاهش یافت. بنابراین، ۱۵۰ mL به عنوان حجم بهینه نمونه انتخاب شد.

#### ظرفیت نگهداری

ظرفیت نگهداری نانو جاذب Zn-Al(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> LDH بوسیله تکنیک بتج بدست آورده شد. برای این منظور، ۲۰۰ mg از جاذب به ۵۰/۰ mL از محلول حاوی ۲۰۰ mg L<sup>-1</sup> از RY84 اضافه شد و برای مدت ۶۰ min با همزن مغناطیسی هم زده شد و بوسیله یک کاغذ فیلتر، فیلتر شد. RY84 نگهداری شده بر روی نانو ذرات LDH با استفاده از ۵ mL از NaOH، ۳/۰٪ قیل از تعیین شسته شد.

به عنوان یک نتیجه، ظرفیت LDH Zn-Al(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> برای RY84 ۱۳/۷۵ mg g<sup>-1</sup> بدست آورده شد.



شکل ۸. تاثیر حجم نمونه بر حذف RY84 بوسیله نانو جاذب Zn-Al(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> LDH

قابلیت استفاده مجدد از نانو جاذب لایه هیدروکسیدهای مضاعف روی-

#### آلومینیوم

پتانسیل باز تولید و پایداری ستون نیز مورد بررسی قرار گرفت. ستون می توانست پس از باز تولید به ترتیب با ۳ mL از NaOH، ۳/۰ mol L<sup>-1</sup> و ۳/۰ mL ۵ آب دی یونیزه استفاده شود. علاوه بر این، بعد از حداقل ۲۵۰ بار بازیافت، هیچ کاهش یا افزایش مشهودی در بازیابی آنالیت وجود ندارد.

نتایج نشان داد که نانو جاذب Zn-Al(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> LDH پایدار است و همچنین انتقال نیافتن آنالیت در طول روش SPE، قابلیت استفاده مجدد خوب را نشان می دهد.

#### مطالعه برهمکنش ها

تاثیر بعضی از یون های موجود بر روی استخراج و تعیین RY84 بررسی شد. در این آزمایش، محلول های RY84 شامل یون های مزاحم اضافه شده بر طبق روش آزمایشات ستون تحت تکمیل قرار گرفتند. مقدار آنالیت هدف در سیال خرجی برای محاسبه بازیابی عناصر مطالعه شده، تعیین شد. حدود رواداری یون های موجود، که به عنوان غلظت ماکزیمم یون های خارجی تعریف شده اند، سبب تغییر بالاتر از ۵٪ در سیگنال تحلیلی نمی شوند، که در جدول ۲ آورده شده است.

می توان دریافت که بیشتر کاتیون ها و آنیون های آزمایش شده با استخراج و تعیین برهمکنش نداشتند. بنابراین، روش ارائه شده برای حذف

پایه نتایج بدست آمده، ۳ mol L<sup>-1</sup> از NaOH برای شستشوی کامل RY84 نگهداری شده بر روی نانو جاذب کافی بود. با حفظ غلظت شوینده در ۳ L<sup>-1</sup>، تاثیر حجم شوینده (۴-۵ mL) بر روی بازیابی نیز بررسی شد. مقدار بازیابی RY84 با افزایش حجم NaOH تا ۲/۵ mL افزایش یافت و پس از آن ثابت باقی ماند (شکل ۷). بنابراین، حجم بهینه شوینده و نرخ جریان آن به ترتیب ۲/۵ mL و ۱ mL min<sup>-1</sup> انتخاب شد.

#### تاثیر مقدار نانو جاذب لایه هیدروکسیدهای مضاعف روی - آلومینیوم

مقدار ماده SPE از دیگر فاکتورهای مهم بر روی مطالعه ستون برای بازیابی کمی آنالیت ها می باشد. تاثیر مقدار LDH Zn-Al(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> بر روی نگهداری RY84 در pH=۸ در محدوده ۴۰-۵۰ mg مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که، بازیابی کمی (<۹۵٪) RY84 وقتی که مقدار LDH بیشتر از ۱۵۰ mg بود، مشاهده شد. بنابراین، در روش ارائه شده، ۳۰۰ mg Zn-Al(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> LDH پیشنهاد می شود.

#### تاثیر حجم نمونه

یکی از پارامترهای مهم برای کنترل SPE نمونه واقعی، حجم نمونه است. تاثیر حجم محلول نمونه بر نگهداری RY84 بوسیله عبور ۱۰-۲۵۰ mL محلول های نمونه شامل ۱۲۰ μg از RY84 در نرخ جریان ۳ mL min<sup>-1</sup> مورد بررسی قرار گرفت.

Coexisting ions	Interference to analyte ratio	Change in signal (%)
Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	1,000:1	-2.0, -1.0, +2.0, -2.0, +2.3, -2.0, -3.0
F <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Fe <sup>3+</sup>	800:1	-1.0, -2.0, +4.0, +3.0
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	600:1	-2.0, -4.5
Al <sup>3+</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Zn <sup>2+</sup>	400:1	+4.0, -2.0, +2.3, -2.0, +3.0

جدول ۲. حدود رواداری یون های مزاحم در جداسازی و تعیین ۰/۸ μg mL<sup>-1</sup> از RY84

به صورت ۳ برابر انحراف معیار سیگنال خالی تقسیم بر شیب منحنی کالیبراسیون محاسبه شد که  $0.04 \mu\text{g mL}^{-1}$  بود. انحراف معیار نسبی بدست آمده از آنالیز ۶ بار محلول  $150 \text{ mL}$  محتوی  $0.8 \mu\text{g mL}^{-1}$  از RY84،  $1/8$  بود. همانطور که مقدار RY84 در محلول نمونه پس از حجم نهایی  $2/5 \text{ L}$  اندازه گیری شد، محلول با ضریب  $60$  غلیظ شد.

#### آنالیز نمونه های واقعی

برای جستجوی امکان پذیری روش SPE ارائه شده، روش بررسی برای جداسازی و تعیین RY84 در چندین نمونه پساب نساجی بکار گرفته شد. به منظور بررسی دقت روش برقرار شده، آزمایشات بازیابی بوسیله اضافه کردن نمونه ها با مقادیر مختلف RY84 قبل از هر عملیات آماده سازی، انجام شد. جدول ۴ نتایج بدست آمده را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می گردد، بازیابی بین  $95/5$  و  $102/5$  درصد بوده شد که دقت روش ارائه شده را تایید می کند.

#### نتیجه گیری

در این پژوهش، یک نانو جاذب از گروه لایه هیدروکسیدهای مضاعف گزارش گردید. LDHs می توانند به عنوان یک گروه از مواد که سنتز شان در آزمایشگاه راحت است، مورد توجه قرار گیرند. مشخص شد که Zn-LDH در اندازه نانومتر، پایدار است و پتانسیل بالایی به عنوان جاذب برای حذف رنگزا از محلول های آبی دارد.

همچنین Zn-Al( $\text{NO}_3$ -) LDH ظرفیت نگهداری بالایی در خصوص رنگزای RY84 دارد و آنالیت نگه داشته شده می تواند به راحتی با NaOH تمییز شود. از طرف دیگر، جفت شدگی نانو جاذب Zn-Al( $\text{NO}_3$ -) LDH برای روش SPE با آشکارسازی طیف سنجی، یک تکنیک حساس، تجدید پذیر، ساده و کم هزینه را ارائه می دهد که می تواند برای جداسازی و تعیین رنگزای RY84 در پساب نساجی استفاده شود.

Parameters	Unit	
<i>SPE conditions</i>		
Sample consumption	(mL)	150
Working pH	-	8
Amount of Zn-Al( $\text{NO}_3$ -) LDH	(mg)	300
Eluent concentration	(mol L <sup>-1</sup> )	3
Eluent volume	(mL)	2.5
Sample loading flow rate	(mL min <sup>-1</sup> )	3
Elution flow rate	(mL min <sup>-1</sup> )	1
<i>Analytical parameters</i>		
Linear range	( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	0.15 – 1.5
Intercept	-	0.034
Slope	-	1.033
Correlation coefficient	-	0.9982
Limit of detection (LOD) <sup>a</sup>	( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	0.04
Relative standard deviation (RSD) (n = 6)	(%)	1.8 (0.8) <sup>b</sup>

جدول ۳. شرایط SPE بهینه و پارامترهای تحلیلی روش ارائه شده برای جداسازی و تعیین RY84 محاسبه شده به صورت سه برابر انحراف معیار سیگنال خالی تقسیم بر شیب منحنی کالیبراسیون b مقدار در پراکنشها، غلظت (RY84)  $1-1 \mu\text{g mL}^{-1}$  برای نمونه ای که RSD بدست آورده شده بود، می باشد.

رنگزای RY84 از محلول های آبی، انتخابی است.

#### عملکرد تحلیلی

تحت شرایط آزمایشگاهی، یک سری از آزمایشات برای بدست آوردن محدوده خطی، دقت و حد شناسایی طراحی شدند. جدول ۳ شرایط بهینه و مشخصات تحلیلی روش را نشان می دهد. گراف کالیبراسیون بین  $0.15$  تا  $1.5 \mu\text{g mL}^{-1}$  با ضریب همبستگی  $0.9982$  خطی بود. رابطه رگرسیون  $A = 1.033C + 0.034$  بود، که C، غلظت RY84 در  $\mu\text{g mL}^{-1}$  بود. حد شناسایی،

Samples	Added RY84 ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Found RY84 <sup>a</sup> ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Recovery (%) <sup>b</sup>
Wastewater 1 <sup>c</sup>	-	$0.180 \pm 0.002$	-
	0.100	$0.278 \pm 0.003$	98.0
	0.200	$0.374 \pm 0.001$	97.0
	0.400	$0.590 \pm 0.001$	102.5
Wastewater 2 <sup>d</sup>	-	$0.152 \pm 0.002$	-
	0.100	$0.252 \pm 0.004$	100.0
	0.200	$0.350 \pm 0.001$	99.0
	0.400	$0.550 \pm 0.003$	99.5
Wastewater 3 <sup>e</sup>	-	$0.205 \pm 0.002$	-
	0.100	$0.303 \pm 0.005$	98.0
	0.200	$0.397 \pm 0.003$	96.0
	0.400	$0.587 \pm 0.001$	95.5
Wastewater 4 <sup>f</sup>	-	Not detected	-
	0.200	$0.198 \pm 0.002$	99.0
	0.400	$0.394 \pm 0.001$	98.5

a میانگین ۳ آزمایش  $\pm$  انحراف معیار

جدول ۴. تعیین RY84 در نمونه های پساب (نتایج بازیابی های آنالیز نمونه های اضافه شده)