



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## ساخت جاذب سیلیکاژل اصلاح شده جهت استخراج و پیش تغلیظ مقادیر فوق العاده کم یون سرب از نمونه‌های کاهو و آب و بهینه سازی پارامترهای موثر بر فرایند به روش استخراج فاز جامد

علی عموزاده، حمزه ثقفی\*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

### اطلاعات مقاله:

### چکیده

**زمینه و هدف:** اهمیت سلامت محصولات کشاورزی، زمینه ساز تلاش برای ارائه روش‌های ارزیابی مواد آلاینده در این محصولات بوده است. این مطالعه با هدف ساخت یک نوع جاذب بر پایه سیلیکاژل که توسط یک لیگاند آلی، اصلاح شده بود، برای استخراج یون سرب از نمونه‌های کاهو و آب در منطقه شهیرزاد استان سمنان با توجه به وجود معادن حاوی یون سرب در آن محدوده و احتمال آلوده شدن نمونه‌های ذکر شده به این یون، توسط یک جاذب سنتزی انجام پذیرفت **روش بررسی:** در مطالعه حاضر، از یک مزرعه کاشت کاهو در منطقه ذکر شده، نمونه‌های مورد نظر برداشته شدند. پس از آماده سازی نمونه‌ها، جهت استخراج یون سرب (آنالیت) از آنها، از جاذب ذکر شده به عنوان عامل استخراج کننده آنالیت و روش استخراج فاز جامد، استفاده شد **یافته‌ها:** بعد از سنتز جاذب که توسط آنالیزهای XRD، FESEM، FTIR و BET مورد بررسی قرار گرفت، پارامترهای موثر بر استخراج آنالیت توسط آن، شامل pH، مقدار جاذب، دبی و حجم عبور آنالیت از آن، مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت درصد بازیابی تا ۱۰۴ درصد برای استخراج آنالیت از نمونه‌ها به دست آمد. حد تشخیص بسیار پایین ۱/۱۴ ng/mL، فاکتور تغلیظ ۲۵۰، گزینش پذیری مناسب جاذب برای آنالیت در حضور یون‌های مزاحم و ظرفیت جذب بالای جاذب ۲/۹۳ µg/g از نتایج مطالعه حاضر بودند. **نتیجه‌گیری:** با ارزیابی نتایج به دست آمده، مطالعه حاضر به عنوان یک روش با حساسیت بالا جهت استخراج و بازیابی مقادیر فوق العاده کم یون سرب موفقیت خوبی داشت.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۴/۰۲  
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۳/۰۶/۲۱  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۲۵  
تاریخ انتشار: ۱۴۰۳/۰۹/۲۱

**واژگان کلیدی:** جاذب، پیش تغلیظ، درصد بازیابی، بهینه سازی، فاکتور تغلیظ

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:  
h.saqafi@gmail.com

Please cite this article as: Amoozadeh A, Saghafi H. Synthesized modified silica gel for extraction and pre-concentration process of ultra trace amounts of lead (II) ion in lettuce and water samples, using solid phase extraction method. Iranian Journal of Health and Environment. 2024;17(3):479-96.

## مقدمه

در سال‌های اخیر رشد سریع جمعیت و توسعه مراکز مسکونی، تجاری، صنعتی و کشاورزی سبب شده است تا پسماندها و فاضلاب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی هر ساله افزایش یافته و موجبات آلودگی محیط زیست فراهم گردد (۱، ۲). آلودگی‌ها در سطح گسترده‌ای در فضای پیرامون زندگی همه موجودات زنده در دنیا شامل اتمسفر، آب، منابع تغذیه آنها و غیره به راحتی پخش شده و موجب پدید آمدن انواع خطرات، شامل انواع بیماری‌های تنفسی، گوارشی، پوستی، قلبی و ... می‌شوند (۳). از منابع اصلی این آلودگی‌ها می‌توان به کارخانجات صنعتی فاقد سیستم تصفیه هوا و پساب خروجی، معادن، سوخت‌های فسیلی، آفت‌کش‌ها و کودهای مصرفی در بخش کشاورزی نام برد که حجم وسیعی از آلودگی‌های آلی و فلزات سنگین یا یون‌های مربوطه را وارد اتمسفر، رودخانه‌ها، آب‌های زیرزمینی، خاک‌های کشاورزی و ... می‌کنند (۳-۵). در کنار شناسایی آلودگی‌های آلی، بررسی آلودگی‌های فلزات سنگین شامل نفوذ مقادیر بسیار کم یا فوق‌العاده کم عناصری مانند جیوه، کروم، کادمیوم، نیکل، مس، کبالت، روی، سرب و دیگر عناصر از درجه اهمیت بالایی برخوردار است. به دلیل اینکه این عناصر در بافت‌های موجودات زنده در اثر عدم دفع فوری، بسیار پایدار بوده و در سالیان دراز باعث بروز بیماری‌های صعب‌العلاج می‌شوند (۵). آلودگی آب‌های آبیاری زمین‌های کشاورزی باعث آلودگی محصولات زراعی به این فلزات سنگین می‌شود که در نهایت مصرف این محصولات کشاورزی باعث به وجود آمدن مشکلاتی در سیستم زندگی مصرف‌کنندگان این محصولات می‌شوند (۶-۸).

سرب یکی از انواع فلزات سنگین پرکاربرد است که حتی مقادیر خیلی کم آن برای سلامتی مضر است و در صورتی که جذب بدن شود، در اثر انتقال توسط گلبول‌های قرمز و تجمع در بافت‌هایی مانند ماهیچه‌ها، کبد، ریه، کلیه و استخوان، باعث بوجود آمدن بیماری‌هایی نظیر کم‌خونی و اختلالات مغزی - عصبی و حتی سرطان می‌شود (۹). طبق اعلام سازمان

جهانی بهداشت (WHO)، میزان سمیت خونی سرب برای بزرگسالان  $250 \mu\text{g/L}$  اعلام شده است (۱۰). کمیسیون اروپا محصولات کشاورزی شامل غلات، سیب زمینی، سبزیجات و آب‌های سطحی را به عنوان مهمترین منابعی که مستعد آلوده شدن به یون سرب هستند اعلام کرده است (۱۰). سازمان جهانی بهداشت میزان مجاز سرب در آب آشامیدنی را در سال ۱۹۶۱،  $100 \mu\text{g/L}$  و سپس در سال ۱۹۷۷،  $50 \mu\text{g/L}$  و در سال ۱۹۹۹ به  $10 \mu\text{g/L}$  تغییر داد (۱۱).

با توجه به اهمیت موضوع آلودگی‌های محیط زیستی ناشی از فلزات سنگین، مسئله اندازه‌گیری یا تخمین مقادیر آلودگی در نمونه‌های مختلف مانند آب‌ها، محصولات کشاورزی، خاک‌ها و کلیه منابع در ارتباط با سلامت جانداران در جهان، روش‌های مختلفی ابداع شده یا تعمیم یافته‌اند. به طور کلی تمام این روش‌ها روند کلی مشابهی را برای این منظور به کار گرفته‌اند (۱۲). به طور خلاصه، مراحل اساسی برای یک اندازه‌گیری موفق عبارتند از: پیش‌آماده‌سازی نمونه‌ها، هضم نمونه‌ها، انتخاب روش پیش‌تغلیظ و حذف آلودگی‌ها هنگام آنالیز و انتخاب دستگاه‌های مناسب برای اندازه‌گیری (۱۰). مرحله پیش‌آماده‌سازی نمونه‌ها شامل نمونه برداری، خشک کردن نمونه‌ها، آسیاب کردن نمونه‌ها و حذف مواد آلی فرار موجود در نمونه‌ها به منظور رسیدن به آنالیت تقریباً خالص است (۱۳). در مرحله هضم و خاکسترسازی از نمونه‌ها، روش‌های مختلفی از جمله استفاده از خاکسترسازی تر و خشک با استفاده از مایکروویو، کوره‌هایی با دمای بسیار بالا در حد  $600^\circ\text{C}$ ، هضم و خاکسترسازی تر و در ادامه انحلال خاکستر در اسید، هضم و خاکسترسازی تر توسط اسیدها یا ترکیبات اکسند، به منظور آنالیز فلزات سنگین استفاده می‌شود (۱۴، ۱۵). مرحله پیش‌تغلیظ به منظور بالا بردن غلظت آنالیت در حجمی که قرار است به دستگاه تزریق شود، حذف سایر ترکیباتی که ممکن است باعث ایجاد تداخل در آنالیز شوند و اینکه آنالیت در محدوده تشخیص (LOD) دستگاه اندازه‌گیری قرار بگیرد یا به بیان دیگر دستگاه اندازه‌گیری، توانایی تشخیص آنالیت

یون‌های فلزات سنگین شامل سرب (II) توسط Nguyen و همکاران در سال ۲۰۲۴ (۲۹)، ساخت جاذب سیلیکاژل اصلاح شده با لیگاندهای آلی برای استخراج و پیش تغلیظ کاتیون‌های فلزات سنگین توسط AlSuhaimi و همکاران در سال ۲۰۱۹ (۳۰) و همچنین استخراج و پیش تغلیظ چند نمونه کاتیون فلزات سنگین با استفاده از سیلیکاژل اصلاح شده توسط بازهای شیف (Schiff bases) توسط Radi و همکاران در سال ۲۰۱۶ اشاره کرد (۳۱). استفاده از سیلیکاژل اصلاح شده برای استخراج و جذب یون کادمیوم از محلول‌های آبی توسط Rezaei و همکاران در سال ۲۰۱۷ (۳۲)، بررسی تاثیر آئروژل اصلاح شده در حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی توسط Shokouhi در سال ۲۰۱۰ (۳۳)، ترکیب سیلیکا ۲۰۴-پیریدیل آزو توسط AlSuhaimi در سال ۲۰۱۸ برای استخراج فلزات سنگین (۳۴) و استفاده از لیگاندهای آلی ۱ نیتروزو ۲ نفتول و آلیزارین نشانده شده بر سطح سیلیکاژل توسط Alahmadi و همکاران برای استخراج یون سرب در نمونه‌های آبی، در سال ۲۰۲۳ می توان اشاره کرد (۳۵).

در مطالعه حاضر استخراج و پیش تغلیظ یون سرب از نمونه‌های آب و کاهو به روش استخراج فاز جامد، به منظور تغلیظ، حذف مزاحمت‌ها، دستیابی به فاکتور تغلیظ بسیار بالا و افزایش دقت و صحت آنالیز به وسیله سیلیکاژل اصلاح شده توسط لیگاند ۵-سولفوآنترانیلیک اسید به عنوان ترکیب جاذب یون سرب، توسط دستگاه جذب اتمی شعله مورد بررسی قرار گرفت.

### مواد و روش‌ها

در مطالعه حاضر از دستگاه جذب اتمی مدل Shimadzu ۶۰۸ مجهز به لامپ هالو کاتد سرب با طول موج ۲۱۷ nm جهت آنالیزهای مربوط به یون سرب استفاده شد. ارتفاع شعله جهت آنالیز ۴/۵ mm، شدت جریان ۴/۵ mA، شکاف عبور نور ۰/۵ mm و نوع شعله هوا-استیلن بود. پمپ خلاء مدل ۶۱۰ Rocker جهت عبور آنالیت از ستون استفاده شد. جهت توزین

و تعیین مقدار آن را داشته باشد، انجام می‌شود (۱۶، ۱۷). روش‌های مختلف فرایند پیش تغلیظ شامل استخراج فاز جامد (Solid Phase Extraction) (۱۸)، استخراج مایع-مایع (Liquid-Liquid Extraction) (۱۹)، استخراج نقطه ابری (Cloud Point Extraction) (۲۰)، استخراج با سیال فوق بحرانی (Super Critical Fluid Extraction) (۲۱) است. روش استخراج فاز جامد به دلیل هزینه پایین، کاهش یا حذف استفاده از حلال‌های آلی هنگام فرایند پیش تغلیظ، فاکتور تغلیظ (Pre-concentration Factor) بسیار بالا و درصد بازیابی مناسب (Recovery) به همراه دقت و صحت بالا در انجام آنالیزها، کاربرد گسترده‌ای در استخراج و پیش تغلیظ آنالیت‌ها دارد (۱۶).

بعد از مراحل پیش آماده سازی نمونه‌ها، هضم و به‌کارگیری روش مناسب به منظور تغلیظ و استخراج آنالیت، انتخاب دستگاه مناسب برای تکمیل فرایند آنالیز است. دستگاه‌هایی مانند جذب اتمی شعله (FAAS) (۲۲، ۲۳)، جذب اتمی با کوره گرافیتی (GFAAS) (۲۴)، پلاسما جفت شده القایی-طیف سنج نشر نور (ICP-OES) (۲۵، ۲۶)، پلاسما جفت شده القایی-طیف سنج جرمی (ICP-MS) (۲۷) و فلورسانس اشعه ایکس (XRF) (۲۸)، برای اندازه گیری مقادیر کم یون‌های فلزات بسیار متداول و مرسوم هستند و با توجه به نوع آنالیز و میزان حساسیت آن، انتخاب می‌شوند. به دلیل سادگی و ارزان بودن آنالیز با دستگاه جذب اتمی شعله، از این دستگاه به‌طور گسترده‌ای در اندازه گیری مقادیر بسیار کم یون‌های فلزات سنگین استفاده می‌شود و معمولاً اگر هدف تعیین مقدار برای تعداد محدودی آنالیت در یک نمونه باشد، این دستگاه کارایی بسیار مناسبی داشته و به طور وسیعی در این زمینه پیشنهاد می‌شود (۲۴).

مطالعات زیادی در زمینه اندازه گیری مقادیر کم تا فوق العاده کم یون‌های فلزات سنگین در نمونه‌های طبیعی با روش استخراج فاز جامد و فاز ساکن سیلیکاژل اصلاح شده انجام شده است که برای نمونه می‌توان به استخراج و پیش تغلیظ

مواد جامد از ترازوی دیجیتالی مدل Shimadzu AEU-210 استفاده شد. برای کنترل pH نمونه‌ها و بافرها از pH متر مدل TS-Technology 462 pH استفاده شد. برای اثبات جاذب ساخته شده، آنالیزهای XRD با (مدل XRD XPert Pro)، FESEM (مدل FE-SEM ZEISS Sigma 300)، FTIR (مدل Shimadzu FTIR - 8400 S) و BET (مدل BET BELSORP MINI II) بر روی نمونه جاذب انجام شد. آنترانلیک اسید، ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان، سیلیکاژل، سولفوریک اسید، نیتریک اسید، کلریدریک اسید، پرکلریک اسید، استیک اسید گلاسیال، تولوئن، آمونیاک، آمونیوم کلرید، سدیم استات، استاندارد  $1000 \mu\text{g/mL}$  سرب (II)، منیزیم نیترات، کلسیم نیترات، سدیم کلراید، پتاسیم کلرید، سدیم سولفات، سدیم هیدروژن کربنات، سدیم کربنات، سدیم هیدروژن فسفات، منگنز نیترات ۴ آبه  $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، آهن (II) سولفات ۷ آبه  $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ ، آهن (III) نیترات ۹ آبه  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، روی نیترات و مس نیترات از شرکت مرک تهیه شدند. بافرهای مورد استفاده طبق مرجع ۳۶ ساخته شده و کلیه محلول‌ها با استفاده از آب دو بار تقطیر به حجم رسانده شدند (۳۶).

#### پیش آماده سازی نمونه‌ها

برای بررسی میزان سرب از نمونه‌های محصولات کشاورزی، نمونه‌هایی از یک مزرعه ۱ هکتاری کاشت کاهو واقع در منطقه شهرمیرزا که در ۲۵ کیلومتری شمال سمنان و در دامنه کوه‌های البرز شمالی واقع شده و دارای طول و عرض جغرافیایی ۵۲ درجه و ۲۱ دقیقه شرقی و ۳۵ درجه و ۴۶ دقیقه شمالی بود، برداشته شدند. از نظر زمین شناسی، منطقه شهرمیرزا مربوط به دوران سوم و دارای سنگ‌های رسوبی و آهکی است و معادن کلسیت، گالن (سولفور سرب)، سولفات باریت، کمی کربنات سرب، دولومیت و کوارتزیت، سنگ گرانیت و سیلیس (شیشه) در آن یافت می‌شود. بنابراین احتمال وجود آلودگی سرب در نمونه‌های آب رودخانه یا شرب و محصولات کشاورزی وجود داشت. به همین منظور جهت بررسی احتمال

وجود سرب در نمونه‌های آب آبیاری، آب شرب و کاهو، از یک مزرعه در منطقه ذکر شده، از ۶ نقطه مختلف مزرعه مورد نظر نمونه‌های کاهو هر کدام به میزان حدود ۱ kg، برداشته شد و در کیسه‌هایی از جنس پلی پروپیلن کاملاً در بسته، تا زمان انجام آزمایشات در یخچال نگهداری شدند. نمونه‌های آب آبیاری از ردیف‌های مختلف و در حدود مکان‌هایی که نمونه‌های کاهو برداشت شده بودند، نمونه‌های ۱۰۰۰ mL در داخل ظرف‌های شیشه ای قهوه ای و استریل جمع آوری و به هر کدام ۱ mL اسید نیتریک ۱ M اضافه شد و در ادامه نمونه‌های آب شرب هم از همان منطقه، جمع آوری و در یخچال نگهداری شدند. سپس طبق روش خاکسترسازی و هضم تر که توسط اسیدها یا ترکیبات اکسند، به منظور انحلال یون های فلزات سنگین و حذف مواد همراه مانند چربی ها، پروتئین ها، قندها و سایر ترکیبات آلی انجام می شود، فرایند پیش آماده سازی نمونه ها طبق مراحل زیر انجام شد:

۱- جدا کردن برگ‌های کاهو از همدیگر و جدا کردن خاک از آنها طی شستشوی کامل با آب مقطر و سپس خشک شدن در محیط

۲- شستشوی برگ‌ها با اتانول آزمایشگاهی ۹۵/۵ درصد به منظور زدودن گرد و غبار چرب چسبیده به برگ‌ها

۳- خشک کردن برگ‌ها در آون در دمای  $75^\circ\text{C}$  به مدت ۶ h برای تبخیر آب موجود در بافت برگ‌ها

۴- پودر کردن برگ‌های خشک شده با استفاده از هاون چینی با هدف تهیه پودر با ذرات ریز و یکنواخت

۵- قرار دادن پودر به دست آمده در کوره در دمای  $600^\circ\text{C}$  -  $550^\circ\text{C}$  به مدت ۱۲ h به منظور خارج شدن ترکیبات آلی فرار از بافت نمونه

۶- حذف مواد آلی غیر فرار با استفاده از اضافه شدن ۱۰ mL نیتریک اسید ۶۵ درصد و ۳ mL آب اکسیژنه ۳۰ درصد به ۰/۵ g از خاکستر به دست آمده از مرحله ۵

۷- قرار دادن نمونه حاصل از مرحله ۶، در کوره در دمای  $600^\circ\text{C}$  -  $550^\circ\text{C}$  به مدت ۲ h

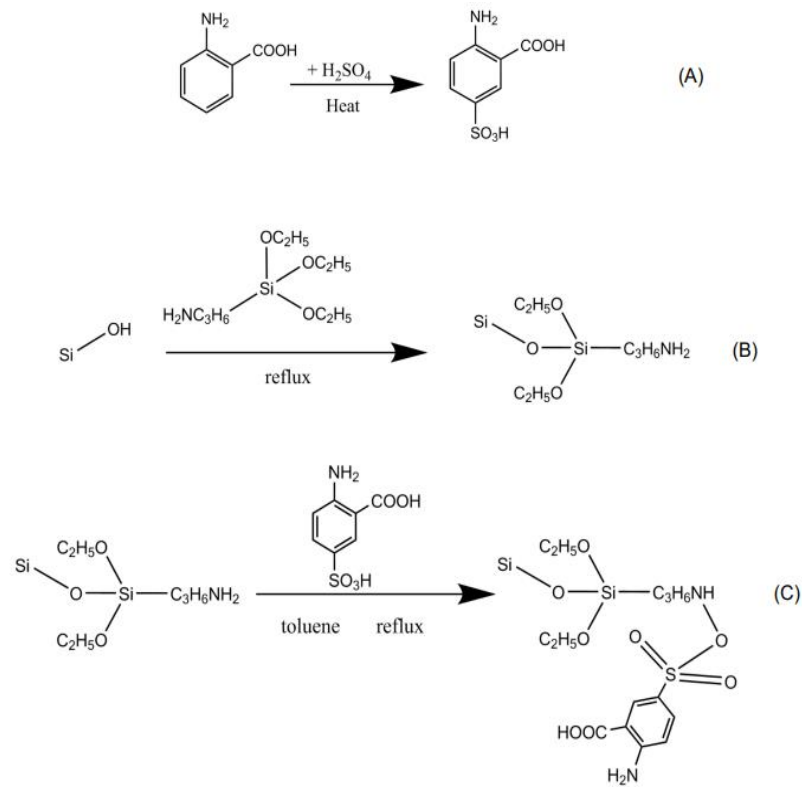
۳ h در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  جهت خشک شدن قرار داده شد. برای تکمیل مرحله آماده سازی سطح سیلیکاژل، سیلیکاژل خشک شده تحت رفلاکس با  $100\text{ mL}$  کلریدریک اسید غلیظ به مدت  $8\text{ h}$  قرار داده شد. بعد از اتمام رفلاکس، سیلیکاژل چندین بار با آب مقطر دو بار تقطیر، تا موقعی که pH آب شستشو خنثی شود شستشو داده شد. در انتها سیلیکاژل به دست آمده در آون و در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت  $4\text{ h}$  قرار داده شد. برای سنتز سیلیکاژل اصلاح شده توسط لیگاند ۵-سولفوآنترانیلیک اسید مقدار  $10\text{ g}$  سیلیکاژل آماده سازی شده به همراه  $10\text{ g}$ ،  $3$ -آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان داخل یک بالون حاوی  $50\text{ mL}$  تولوئن خشک ریخته شد و مخلوط واکنش تحت رفلاکس به مدت  $24\text{ h}$  در جو نیتروژن قرار داده شد. هدف این مرحله ایجاد تغییرات شیمیایی در سطح سیلیکاژل بود که توسط ترکیبات آلی سیلیسیم دار و قبل از واکنش آن با لیگاند آلی، انجام شد. سپس رسوب به دست آمده با کاغذ صافی صاف شده و با  $50\text{ mL}$  تولوئن طی  $4$  مرحله شستشو داده شد و به منظور خشک شدن در آون در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  به مدت  $4\text{ h}$  قرار داده شد و در ادامه  $5\text{ g}$  از آن به همراه  $5\text{ g}$  لیگاند ساخته شده، داخل یک بالون حاوی  $50\text{ mL}$  تولوئن و یک قطره سولفوریک اسید  $0.01\text{ M}$ ، ریخته شد. سپس مخلوط واکنش به مدت  $12\text{ h}$  تحت رفلاکس به همراه عبور گاز نیتروژن از محیط واکنش قرار گرفت. بعد از اتمام زمان رفلاکس، مخلوط واکنش با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شد و با  $25\text{ mL}$  آب دو بار تقطیر،  $25\text{ mL}$  تولوئن،  $15\text{ mL}$  استون و  $10\text{ mL}$  دی اتیل اتر، شستشو داده شد. جاذب پودری صورتی رنگ به دست آمده در داخل آون و در دمای  $125^{\circ}\text{C}$  به مدت  $5\text{ h}$  قرار داده شد و در پایان برای جلوگیری از جذب رطوبت، جاذب در دسیکاتور قرار گرفت. برای تایید نمونه جاذب سنتز شده، آنالیزهای FTIR شکل ۲-B، FESEM شکل ۲-C، XRD شکل ۲-D و BET شکل ۲-E و ۲-F، بر روی آن انجام گرفت. تصویر ترکیب شیمیایی و واکنش مربوطه در شکل ۱-B و ۱-C ارائه شده است.

۸- اضافه کردن  $10\text{ mL}$  نیتریک اسید  $65\%$  درصد و  $3\text{ mL}$  پرکلریک اسید به منظور انحلال رسوب باقیمانده از مرحله ۷-  
 ۹- حرارت دادن محلول به دست آمده از مرحله ۸ تا تبخیر کامل آن و در نهایت رقیق سازی ماده خشک به دست آمده با آب دوبار تقطیر تا حجم  $250\text{ mL}$  به منظور انحلال کامل یون سرب

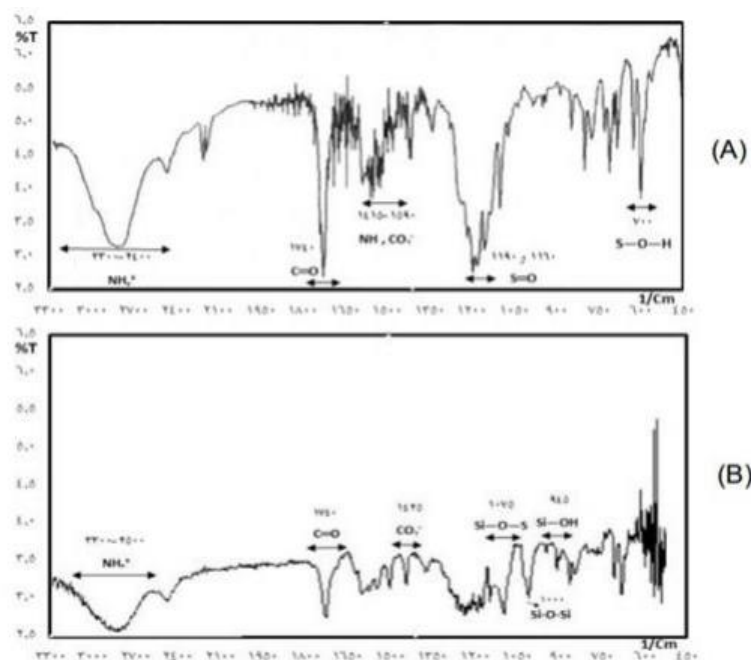
سنتز لیگاند ۵-سولفوآنترانیلیک اسید، آماده سازی سیلیکاژل و ساخت جاذب

برای سنتز لیگاند ذکر شده مقدار  $34\text{ g}$  آنترانیلیک اسید را داخل یک بشر ریخته و سپس بشر در حمام یخ قرار گرفت. مقدار  $14\text{ mL}$  سولفوریک اسید غلیظ به صورت قطره قطره همراه با همزدن به محتوای بشر اضافه شد. سپس بشر به داخل آون منتقل، و ابتدا به مدت  $5\text{ h}$  در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  و در ادامه به مدت  $9\text{ h}$  در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد. بعد از اتمام زمان واکنش و خنک شدن رسوب داخل بشر، محتویات بشر به محلول ۱:۱ استیک اسید و آب مقطر که تا دمای  $50^{\circ}\text{C}$  گرم شده بود، اضافه شد. در ادامه مخلوط به دست آمده با کاغذ صافی صاف شد و محلول گرم زیر صافی در جایی سرد و ساکن قرار گرفت تا زمانی که کریستال‌های لیگاند ۵-سولفوآنترانیلیک اسید جدا شدند. در نهایت کریستال‌ها جمع شده و با استون شستشو داده شده و جهت خشک شدن در آون و در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  به مدت  $1\text{ h}$  قرار گرفتند. به منظور شناسایی محصول به دست آمده از آن طیف FTIR گرفته شد که در شکل ۲-A همراه با تفسیر پیک‌های به دست آمده، به تصویر کشیده شده است. تصویر ترکیب شیمیایی و واکنش مربوطه در شکل ۱-A نشان داده شده است. به منظور ساخت جاذب، آزمایش‌ها طبق مراحل زیر انجام شد:

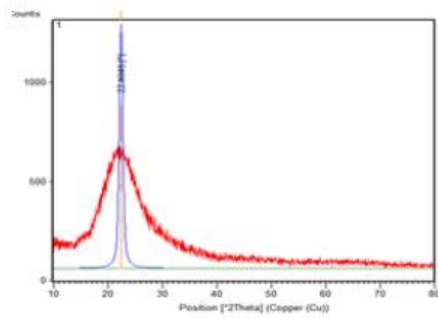
برای آماده سازی سطح سیلیکاژل، فعال نمودن و شستشوی آن مقدار  $60\text{ g}$  سیلیکاژل به همراه  $200\text{ mL}$  محلول ۱:۱ نیتریک اسید و آب مقطر به مدت  $4\text{ h}$  هم زده شد. در ادامه سیلیکاژل توسط کاغذ صافی صاف شد و با آب مقطر تا زمان خنثی شدن آن، شسته شد. سپس پودر به دست آمده در آون به مدت



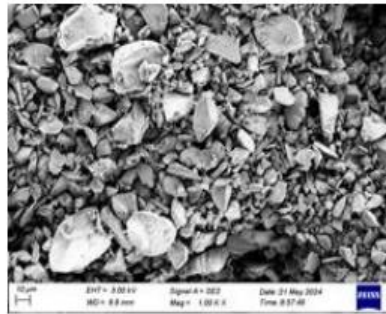
شکل ۱- سنتز لیگاند (A)، سیلانه کردن سطح سیلیکاژل (B)، سنتز جاذب (C)



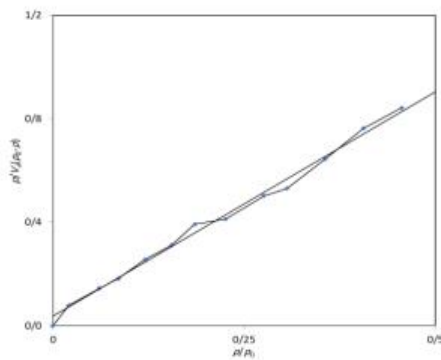
شکل ۲- طیف FTIR مربوط به لیگاند ۵-سولفوآنترانیلک اسید (A) و FTIR جاذب به همراه تفسیر (B)، تصویر مربوط به (C) FESEM و طیف (D) XRD و آنالیز BET مربوط به جاذب (E)، (F)



(D)



(C)



(F)

Starting point	۳
End point	۱۲
Slope(Linear)	۱,۷۳۴۴
Intercept(Linear)	۰,۰۳۷۵۲۴
Correlation coefficient	۰,۹۹۵۵
$V_m$	۰,۰۵۶۴۴ [cm <sup>3</sup> (STP) g <sup>-1</sup> ]
$a_{BET}$	۲,۴۵۶۴ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]
C	۴۷,۲۲۱
Total pore volume( $p/p_0=0.99$ )	۰,۰۱۶۹۵۵ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]
Mean pore diameter	۲۷,۶۱ [nm]

(E)

ادامه شکل ۲- طیف FTIR مربوط به لیگاند ۵-سولفوآنترانیلینک اسید (A) و FTIR جاذب به همراه تفسیر (B)، تصویر مربوط به FESEM (C) و طیف XRD (D) و آنالیز BET مربوط به جاذب (F)، (E).

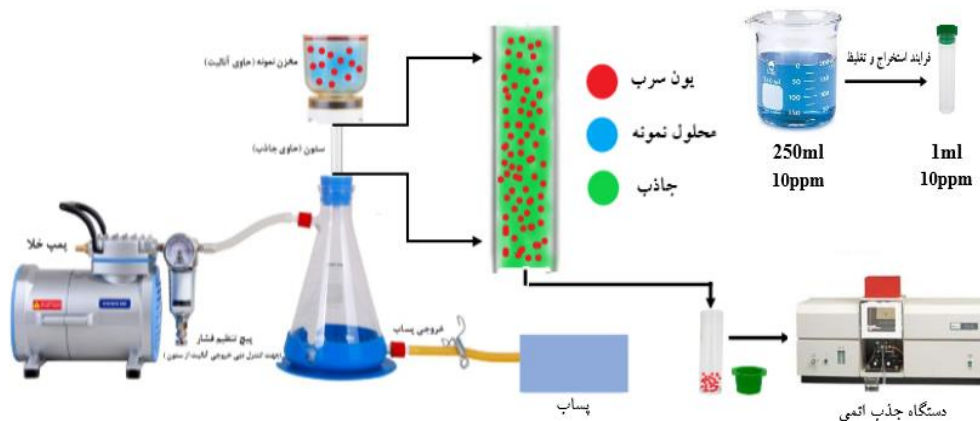
#### روش کلی آزمایش

تا ۰/۱۲۵ g پر شده بود، در دبی‌های ۳/۵-۱ mL/min توسط یک پمپ مجهز به پیچ تنظیم فشار، که با پیچاندن آن حول محور ساعتگرد و خلاف آن دبی عبور آنالیت از ستون کنترل می‌شد، عبور داده شدند. طی عبور محلول‌های حاوی آنالیت از ستونی که با جاذب پر شده بود، آنالیت توسط جاذب کیلیت شده (Chelating) یا به دام می‌افتاد و بقیه محلول از انتهای ستون خارج می‌شد. سپس در ادامه، ستون حاوی جاذب که آنالیت را کیلیت یا استخراج کرده بود، از ارلن جدا و در مرحله بعد که پیش تغلیظ نام داشت، از بالا توسط ۱ mL حلال اسیدی مناسب، شسته شد تا آنالیت گرفتار شده از بافت جاذب جدا شده و در حلال اسیدی حل شود و در ادامه حلال اسیدی حاوی آنالیت از انتهای ستون با نیروی ثقل، داخل یک

برای استخراج مقادیر فوق العاده کم آنالیت توسط جاذب سنتز شده، از نمونه‌هایی (کاهو، آب آبیاری و آشامیدنی) که قبلاً فرایند پیش آماده سازی روی آن‌ها انجام شده بود، از سیستمی که در شکل ۳ به تصویر کشیده شده است، استفاده شد. در ابتدا برای به دست آوردن بهترین شرایط فرایند (شرایط بهینه) که شامل pH، حجم آنالیت، دبی عبوری آنالیت از ستون و مقدار جاذب بودند، به منظور دست یافتن به بالاترین میزان استخراج و بازیابی آنالیت، ابتدا محلول‌های استاندارد با غلظت‌های مشخص ۵ ppm و ۱۰ ppm در pH‌های مورد آزمایش از ۳ تا ۹ و حجم‌های مختلف ۲۰۰-۳۰۰ mL حاوی آنالیت، از ستون که با مقادیر معین جاذب از ۰/۰۷۵ g

لوله آزمایش تمیز انتقال یافت. در نهایت جهت تعیین میزان آنالیت استخراج شده و درصد بازیابی آنالیت که در شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفته بودند، به دستگاه جذب اتمی تزریق شدند. در ادامه نمونه‌های آب شرب، آب کشاورزی و نمونه کاهو که قبلاً آماده سازی شده بودند در شرایط بهینه بدست آمده یعنی pH برابر با ۸، مقدار جاذب ۰/۱ g، دبی عبوری ۱ mL/min و حجم ۲۵۰ mL از ستون جاذب عبور داده شدند و میزان درصد بازیابی برای آنها به دست آمد. جهت تعیین ظرفیت جذب توسط جاذب، محلول‌های

لوله آزمایش تمیز انتقال یافت. در نهایت جهت تعیین میزان آنالیت استخراج شده و درصد بازیابی آنالیت که در شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفته بودند، به دستگاه جذب اتمی تزریق شدند. در ادامه نمونه‌های آب شرب، آب کشاورزی و نمونه کاهو که قبلاً آماده سازی شده بودند در شرایط بهینه بدست آمده یعنی pH برابر با ۸، مقدار جاذب ۰/۱ g، دبی عبوری ۱ mL/min و حجم ۲۵۰ mL از ستون جاذب عبور داده شدند و میزان درصد بازیابی برای آنها به دست آمد. جهت تعیین ظرفیت جذب توسط جاذب، محلول‌های

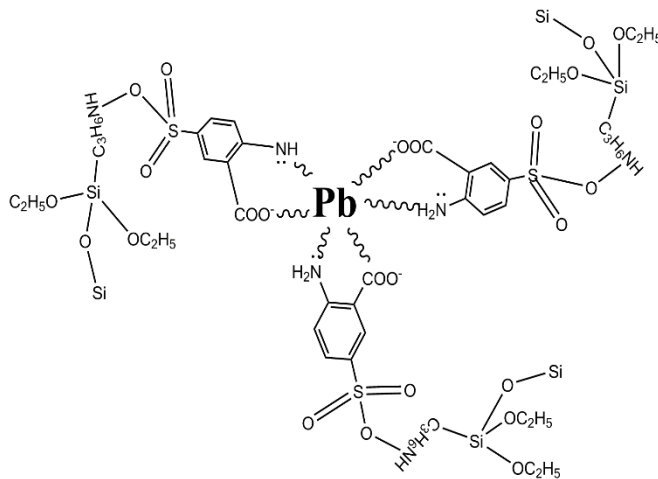


شکل ۳- مجموعه سیستم شامل پمپ خلا، ستون جاذب و غیره مربوط به فرآیند استخراج یون سرب از نمونه‌ها

عبور نمونه حاوی آنالیت از ستون جاذب و حجم نمونه حاوی آنالیت که از ستون جاذب عبور می‌کرد، قرار می‌گرفت. در این قسمت به بررسی تاثیر شرایط ذکر شده بر روند استخراج و یافتن بهترین شرایط برای رسیدن به بیشترین راندمان مربوط استخراج و بازیابی آنالیت از نمونه‌ها و در ادامه تعیین نوع حلال شوینده مناسب جهت انحلال آنالیت استخراج شده (به دام افتاده) توسط جاذب، ظرفیت جذب جاذب و تاثیر یون‌های خارجی بر درصد بازیابی آنالیت، پرداخته می‌شود. در شکل ۴ تصویر نحوه به دام افتادن آنالیت توسط جاذب به نمایش در آمده است.

### یافته‌ها

اطلاعات بدست آمده از طیف FTIR نمونه لیگاند و جاذب و همچنین تصویر الکترونی میکروسکوپی روبشی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و آزمایش سطح ویژه و تخلخل (BET) که در شکل ۲ همراه با تفسیر به نمایش درآمده‌اند، بیانگر موفقیت آمیز بودن سنتز لیگاند ۵-سولفوآنترانیلیک اسید و جاذب ۵-سولفوآنترانیلیک اسید-سیلیکاژل هستند. همانگونه که اشاره شد، روند استخراج آنالیت از نمونه‌ها توسط جاذب تحت تاثیر شرایطی چون pH نمونه‌ها، مقدار جاذب در ستون که برای استخراج آنالیت استفاده شد، دبی



شکل ۴- آنالیت سرب (Pb) کیلیت شده (به دام افتاده) توسط جاذب

گرفت. همانگونه که در شکل ۵ نمودار بررسی میزان جاذب مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار جاذب، درصد بازیابی آنالیت هم افزایش می‌یابد و در مقدار ۰/۱ g از جاذب، میزان استخراج و درصد بازیابی آنالیت به حداکثر مقدار خود رسیده است و این روند تا مقدار ۰/۱۲۵ g به میزان حدود ۸۵ درصد ثابت مانده است. در توجیه این نتایج می‌توان گفت که با افزایش مقدار جاذب که شامل لیگاند اتصال داده شده به سیلیکاژل بود، تعداد مکان‌های جذب آنالیت از نمونه‌ها، یا تعداد عوامل کیلیت کننده در ستون افزایش یافته است که در نتیجه میزان آنالیت استخراج شده از نمونه‌ها و همچنین درصد بازیابی آنها افزایش یافته است؛ به بیان دیگر تعداد مکان‌ها یا عواملی که برای کیلیت کردن و استخراج آنالیت از نمونه‌ها وجود دارند، بیشتر شده پس می‌توان نتیجه گرفت که میزان آنالیتی که توسط این مکان‌ها قرار است استخراج شوند، بیشتر شده و در نتیجه مقدار جذب آنالیت توسط جاذب افزایش یافته و در یک حجم مشخص از نمونه با غلظت مشخص از آنالیت در مقادیر وزنی بالاتر از جاذب، مقدار بیشتری از آنالیت نسبت به زمانی که همان نمونه و همان غلظت، که از مقدارهای وزنی پایین تر جاذب از ستون عبور می‌کنند، توسط ستون جاذب جذب می‌شود و در نتیجه درصد بازیابی آنالیت هم افزایش می‌یابد. در

بررسی تاثیر  $pH$  بر درصد بازیابی آنالیت  
تاثیر  $pH$  بر روند استخراج آنالیت و میزان درصد بازیابی آنالیت در محدوده ۳-۹ مورد بررسی قرار گرفت. همانگونه که در نمودار مربوط به تعیین  $pH$  بهینه در شکل ۵ مشاهده می‌شود، با افزایش  $pH$  محلول حاوی آنالیت، در درصد بازیابی آنالیت، روندی افزایشی مشاهده می‌شود. در  $pH$  های ۸ و ۹ میزان بازیابی آنالیت تا حدود ۷۵ درصد افزایش یافت و در این محدوده روند ثابتی داشت. در توجیه این مطلب می‌توان گفت که ساختار جاذب با افزایش  $pH$ ، فرم مناسب جاذب برای استخراج یا کیلیت کردن آنالیت توسط لیگاند متصل به سیلیکاژل حاصل شده است. در محدوده  $pH$  برابر با ۸-۹ لیگاند اتصال داده شده به سیلیکاژل به فرم آنیونی در می‌آید و در نتیجه به طور طبیعی مطابق با انتظار، توانایی جاذب آن برای استخراج یا کیلیت کردن آنالیت، به دلیل وجود بار منفی بر روی گروه عاملی کربوکسیلیک بالایی‌تر است.  $pH$  های بالاتر از ۹ به دلیل اینکه آنالیت به احتمال فراوان در محیط رسوب می‌کند، مورد مطالعه قرار نگرفتند.

تاثیر مقدار جاذب بر درصد بازیابی آنالیت

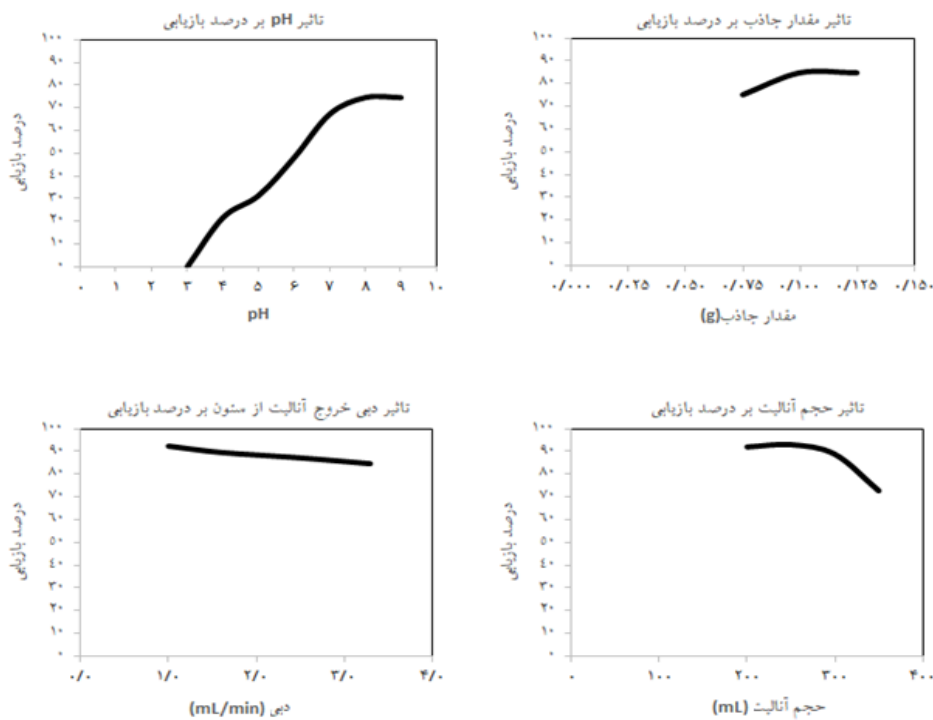
تاثیر مقدار جاذب بر میزان استخراج و درصد بازیابی آنالیت در مقادیر ۰/۰۷۵، ۰/۱، و ۰/۱۲۵ g مورد آزمایش قرار

توسط جاذب و در نتیجه افزایش درصد بازیابی را داشته است. تاثیر حجم آنالیت عبوری از ستون جاذب بر درصد بازیابی برای بررسی تاثیر مقدار محلول حاوی آنالیت از ستون جاذب بر درصد بازیابی، نمونه‌هایی با حجم‌های ۲۰۰-۳۵۰ mL با غلظت مشخص از آنالیت، از ستون جاذب عبور داده شدند. طبق نتایج به دست آمده در نمودار مربوطه که در شکل ۵ به تصویر کشیده شده است، کاهش درصد بازیابی آنالیت با افزایش حجم آنالیت مشهود بود. ابتدا یک افزایش تا میزان ۹۳ درصد از حجم ۲۰۰ mL به ۲۵۰ mL مشاهده شد اما بعد از این کاهش در میزان درصد بازیابی مشاهده شد. افزایش بیشتر حجم آنالیت خود عاملی بود که مانع از به دام افتادن یون سرب توسط ستون می‌شد. به عبارت دیگر درحجم‌های بیشتر از آنالیت، مقدار یون سرب ثابت و مقدار حلال که شامل آب و بافر بود افزایش داشت که خود حلال تاحدودی باعث شسته شدن آنالیت از سطح جاذب بود و در نتیجه کاهش در درصد بازیابی مشاهده شد. ادامه آزمایشات در حجم ۲۵۰ mL به عنوان حجم بهینه انجام شد.

قسمت دیگری از شکل ۵ این نتایج به تصویر کشیده شده‌اند. به طور کلی با افزایش مقدار جاذب تعداد مکان‌های کیلیت کننده آنالیت افزایش یافته و آنالیت مکان‌های بیشتری را جهت کیلیت شدن در اختیار دارد. ادامه آزمایشات با مقدار ۰/۱ g از جاذب ادامه یافت.

#### تاثیر دبی عبور آنالیت بر درصد بازیابی آنالیت

برای بررسی تاثیر پارامتر دبی عبور محلول‌های حاوی آنالیت از ستون جاذب بر میزان استخراج، سرعت عبور آنالیت از ستون جاذب در مقادیر ۳/۳، ۲/۵، ۱/۶، ۱ mL/min مورد مطالعه قرار گرفت. همانگونه که از نمودار مربوطه در شکل ۵ پیداست با افزایش دبی یا سرعت عبور محلول‌های آنالیت از ستون بر حسب زمان، روند کاهش در میزان درصد بازیابی آنالیت مشاهده می‌شود. در دبی ۱ mL/min بیشترین درصد بازیابی به میزان ۹۲ درصد حاصل شد که بیان کننده این مطلب بود که کاهش دبی، معادل افزایش زمان تماس آنالیت و جاذب بوده و در نتیجه آنالیت زمان بیشتری در بستر جاذب حضور داشته است و در نتیجه فرصت کافی برای فرایند جذب و استخراج

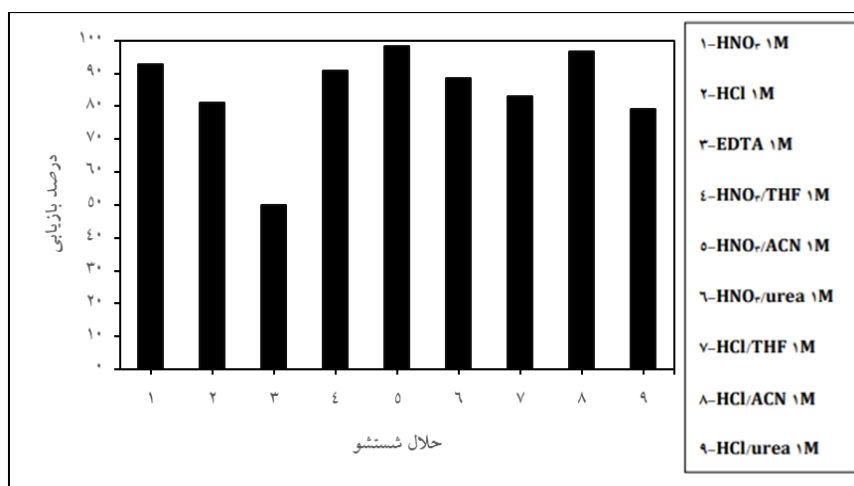


شکل ۵- نمودارهای تاثیر pH، مقدار جاذب، دبی و حجم آنالیت بر درصد بازیابی

به دست آمده حلال نیتریک اسید ۱ M در استونیتریل را با توجه به بیشترین میزان درصد بازیابی آنالیت توسط آن، معرفی کرد. به بیان دیگر نیتریک اسید ۱ M در استونیتریل قابلیت انحلال و جداسازی آنالیت کیلیت شده در جاذب را نشان داد.

بررسی تعیین حلال شوینده مناسب

به منظور بررسی و انتخاب حلال اسیدی جهت شستشوی آنالیت کیلیت شده توسط ستون جاذب که آخرین مرحله پیش تغلیظ و استخراج بود، از حلال‌های مختلفی که به طور خلاصه در شکل ۶ آورده شده‌اند، استفاده شد. نتایج



شکل ۶- نمودار تعیین حلال شوینده مناسب بر درصد بازیابی

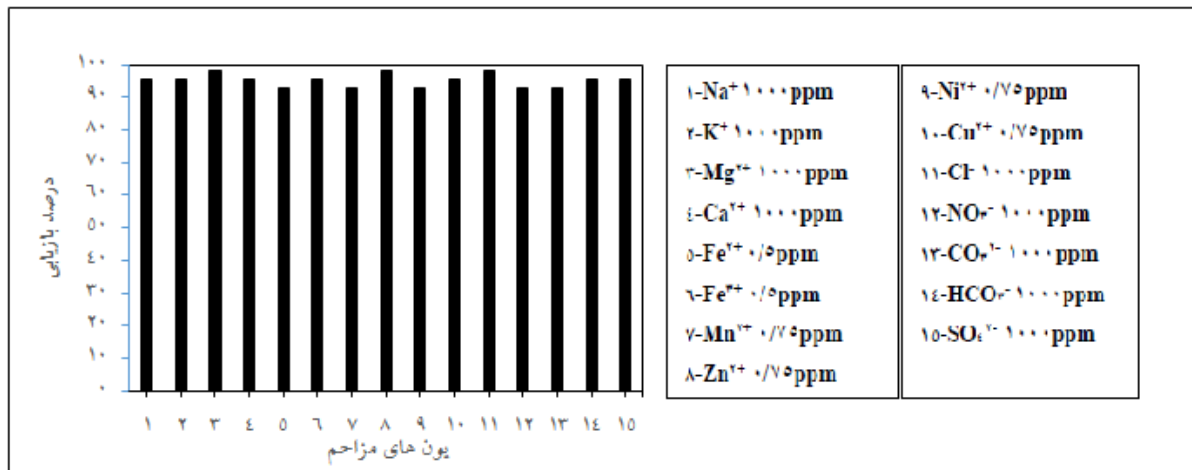
بررسی تاثیر یون‌های خارجی

برای بررسی تاثیر یون‌های خارجی، تاثیر کاتیون‌های  $\text{Ni}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$ ،  $\text{Mn}^{2+}$ ،  $\text{Fe}^{3+}$ ،  $\text{Fe}^{2+}$ ،  $\text{Ca}^{2+}$ ،  $\text{Mg}^{2+}$ ،  $\text{K}^{+}$ ،  $\text{Na}^{+}$  و آنیون‌های  $\text{Cl}^{-}$ ،  $\text{NO}_3^{-}$ ،  $\text{CO}_3^{-}$ ،  $\text{HCO}_3^{-}$  و  $\text{SO}_4^{2-}$ ، بر میزان استخراج آنالیت توسط جاذب مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام آزمایش محلول‌های استاندارد ۵ ng/mL از آنالیت به صورت جداگانه که داخل آنها محلول‌هایی از کاتیون‌ها و آنیون‌های ذکر شده در غلظت‌های مشخص از ستون عبور داده شدند و در نهایت نتایج طبق شکل ۷ به دست آمدند. یون‌های خارجی در صورتی مزاحم تلقی می‌شوند که به اندازه  $\pm 5\%$  درصد، درصد بازیابی را تغییر دهند (۳۷).

تعیین ظرفیت جذب جاذب

طبق معادله ۱ ظرفیت جذب جاذب به دست آمد. در این رابطه  $q$  ظرفیت جاذب برای جذب یون سرب بر حسب  $\mu\text{g/g}$  است.  $V$  حجم آنالیت بر حسب  $\text{L}$ ،  $C_1$  غلظت اولیه و  $C_e$  غلظت نهایی یا تعادلی یون سرب در محلول بعد از عمل جذب و بر حسب  $\mu\text{g/L}$  است.  $m$  مقدار جاذب بر حسب  $\text{g}$  است. در نهایت مقدار  $2/93 \mu\text{g/g}$  برای پارامتر فوق به دست آمد.

$$q = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad (1)$$



شکل ۷- نمودار تاثیر یون های خارجی بر درصد بازیابی آنالیت

$$LOD = 3S_b/m \quad (3)$$

برای محاسبه انحراف استاندارد نسبی، آزمایش برای غلظت ۵ ng/mL به تعداد ۱۰ بار و در شرایط بهینه تکرار شد و برای آن مقدار ۳/۷۹ به دست آمد.

آنالیز نمونه های کاهو و آب

برای آنالیز نمونه های کاهو، آب آبیاری و آشامیدنی از روش افزایش استاندارد به نمونه های مورد نظر استفاده شد. نمونه ها بعد از آماده سازی و افزایش استانداردهای ۱۰ و ۵ ng/mL به آنها، در شرایط بهینه از ستون عبور داده شدند و در نهایت میزان درصد بازیابی آنها با دستگاه جذب اتمی تعیین شد. نتایج در جدول ۱ به طور خلاصه آمده است.

محاسبه حد تشخیص روش (LOD) و انحراف استاندارد نسبی (RSD)

در این قسمت تعیین محدوده خطی منحنی کالیبراسیون، حد تشخیص روش و انحراف استاندارد نسبی مورد بررسی قرار گرفت. محدوده خطی منحنی کالیبراسیون برای یون سرب در این روش، در دامنه غلظت ۵-۱۰۰ ng/mL و با معادله ۲ به دست آمد. برای محاسبه حد تشخیص روش از معادله ۳ استفاده شد که Sb انحراف استاندارد محلول شاهد و m شیب مربوط به معادله منحنی کالیبراسیون است. آزمایش مربوطه ۱۵ بار تکرار شد و در نهایت برای حد تشخیص روش، مقدار ۱/۱۴ ng/mL به دست آمد.

$$A = 0.0015 C + 0.0002 \quad (r^2 = 0.989) \quad (2)$$

جدول ۱- آنالیز مربوط به نمونه های آب شرب، آب رودخانه، کاهو

درصد بازیابی	نمونه کاهو	درصد بازیابی	نمونه آب آبیاری	درصد بازیابی	نمونه آب شرب
—	No Added	—	No Added	—	No Added
۹۶/۷	۵ ng/mL	۹۸/۴	۵ ng/mL	۹۶/۵	۵ ng/mL
۱۰۴	۱۰ ng/mL	۱۰۲/۳	۱۰ ng/mL	۹۸/۴	۱۰ ng/mL

## بحث

Behbahani و همکاران از روش مبتنی بر استخراج فاز جامد، فاکتور تغلیظ ۱۳۷/۱ و حد تشخیص  $1/2 \mu\text{g/L}$  را با درصد بازیابی ۹۷-۹۹ درصد برای یون سرب به دست آوردند و در این مطالعه حتی حضور یون های مزاحم، تاثیر منفی بر نتایج آزمایشات نداشت (۴۰). Tokalioglu و همکاران (۲۰۲۴) از یک جاذب سنتزی ذرات ماده مغناطیسی اکسید آهن بر پایه کربن فعال، فاکتور تغلیظ ۱۶۷ و حد تشخیص  $2/8 \mu\text{g/L}$  را با درصد بازیابی ۹۷/۴-۹۴/۲ درصد برای یون سرب در نمونه های آب و سبزیجات به دست آوردند (۴۱). Jalbani و همکار (۲۰۱۴) هم با استفاده از روش استخراج فاز جامد توسط نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  با به دست آوردن حد تشخیص  $0/74 \mu\text{g/L}$  و فاکتور تغلیظ ۲۵ موفق شدند درصد بازیابی یون سرب را بین ۹۸/۵ تا ۱۰۰ درصد برای نمونه های آب و خاک به دست آورند (۴۲).

## نتیجه گیری

در مطالعه حاضر از روش استخراج فاز جامد، برای جداسازی یون سرب از نمونه های کاهو، آب آبیاری و آب آشامیدنی در منطقه شه میرزاد شهرستان سمنان، که معادن سرب در آنجا فعالیت داشته و احتمال آلودگی منابع آشامیدنی و مزارع وجود داشت، استفاده شد. بررسی پارامترهای مختلف به کمک جاذب سنتز شده و دستگاه جذب اتمی جهت تعیین و شناسایی استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان داد که درصد بازیابی یون سرب از محلول ها به شرایط آزمایش مانند pH، سرعت عبور آنالیت، مقدار جاذب، حجم محلول های حاوی آنالیت و نوع حلال شوینده بستگی دارد. درصد بازیابی آنالیت در نمونه های کاهو، آب آبیاری و آب آشامیدنی با افزودن  $10 \text{ ng/mL}$  از ۹۸ درصد هم فراتر رفت و می توان ادعا کرد که روش بکار رفته برای استخراج یون سرب از نمونه های ذکر شده کارآمد بوده است. نتایج به دست آمده از استخراج یون سرب از نمونه های کاهو، آب آبیاری و آشامیدنی و درصد بازیابی بالای آن تا ۱۰۴ درصد، حتی در حضور یون های مزاحم، این روش را یک روش

همانگونه که در قسمت یافته ها اشاره شد، در شرایط بهینه به دست آمده برای پیش تغلیظ و استخراج آنالیت توسط ستون جاذب،  $250 \text{ mL}$  محلول حاوی آنالیت از ستون پر شده توسط جاذب عبور داده شد و در پایان میزان آنالیتی که توسط جاذب استخراج شده بود با  $1 \text{ mL}$  حلال اسیدی شستشو داده شد؛ به بیان دیگر میزان آنالیت محلول در یک حجم  $250 \text{ mL}$  به همان میزان آنالیت محلول به حجم  $1 \text{ mL}$  منتقل شده است که این مسئله بیانگر تغلیظ آنالیت به میزان ۲۵۰ برابر بوده و به عبارت دیگر فاکتور تغلیظ ۲۵۰ از این روش حاصل شد. همچنین حد تشخیص پایین روش که مقدار  $1/14 \text{ ng/mL}$  به دست آمد و میزان استخراج یون سرب تا حد  $\text{ng/mL}$  و دستیابی به درصد بازیابی بالا تا ۱۰۴ درصد که بیانگر گزینش پذیری فوق العاده خوب جاذب در استخراج آنالیت بوده است، از دیگر مزیت های این روش بود. از گزینش پذیری عالی جاذب برای آنالیت در برابر تاثیر یون های مزاحم بر فرایند می توان استنباط کرد که جاذب ساخته شده تمایل بسیار بالایی در کیلیت کردن آنالیت مورد مطالعه داشته است و حتی غلظت های بالای یون های مزاحم خللی در مکانیسم جذب آنالیت توسط جاذب ایجاد نکرده اند. محدوده خطی بودن منحنی کالیبراسیون هم اشاره به دقت و صحت بالای روش دارد. از کاستی های این مطالعه نیز می توان به امکان انجام آزمایش برای دیگر عناصر فلزات واسطه و نمونه های بیشتر اشاره کرد. در مقایسه با مطالعه حاضر می توان به نتایج تحقیقات مشابهی اشاره کرد. برای مثال Soylak و همکاران در سال ۲۰۲۲ با استفاده از نانو جاذب منیزیم کبالتیت برای استخراج و پیش تغلیظ یون سرب به روش استخراج فاز جامد به فاکتور تغلیظ ۱۲۵ و حد تشخیص  $0/39 \mu\text{g/L}$  دست یافتند (۳۸). Falahnejad و همکاران در سال ۲۰۱۶ از یک روش جدید بر پایه استخراج فاز جامد، جهت پیش تغلیظ و جداسازی یون سرب استفاده کردند که فاکتور تغلیظ ۱۰۲ و حد تشخیص  $0/01 \mu\text{g/L}$  و درصد بازیابی ۹۴-۹۸ درصد برای یون سرب، از نتایج این مطالعه بود (۳۹).

## تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان نامه با عنوان "اندازه گیری مقادیر کم سرب در نمونه‌های طبیعی، به وسیله ستون سیلیکاژل اصلاح شده توسط لیگاند ۵- سولفو آنترانیلک اسید به روش استخراج فاز جامد" در مقطع کارشناسی ارشد در دانشگاه سمنان است.

موفق در زمینه ارزیابی آلاینده‌های فلزات سنگین در نمونه‌های مختلف تبدیل کرده است.

## ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

## References

- Hosseinniaee S, Jafary M, Tavili A, Zare S. Geochemical and ecological assessment of some heavy metals in the soil around the lead and zinc mine in northwestern of Iran. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2021;14(1):159-72 (in Persian).
- Rahimi M, Mohammadi Rouzbahani M, Payandeh K, Nazarpour A, Panahpour E. Investigation of pollution and enrichment indices of heavy metals transported by atmospheric dust particles in the metropolis of the cities of Khuzestan province. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2021;14(2):299-318 (in Persian).
- Kumar S, Prasad S, Yadav KK, Shrivastava M, Gupta N, Nagar S, et al. Hazardous heavy metals contamination of vegetables and food chain: Role of sustainable remediation approaches-A review. *Environmental Research*. 2019;179:108792.
- Naimabadi A, Gholami A, Ramezani AM. Determination of heavy metals and health risk assessment in indoor dust from different functional areas in Neyshabur, Iran. *Indoor and Built Environment*. 2021;30(10):1781-95.
- Kumar V, Parihar RD, Sharma A, Bakshi P, Sidhu GPS, Bali AS, et al. Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: A meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses. *Chemosphere*. 2019;236:124364.
- Chaoua S, Boussaa S, El Gharmali A, Boumezzough A. Impact of irrigation with wastewater on accumulation of heavy metals in soil and crops in the region of Marrakech in Morocco. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*. 2019;18(4):429-36.
- Dadban Shahamat Y, Mohammadi H, Sangbari N, Roshandel G, Ghahrechi M. Investigation of Pb and Cd concentrations in drinking water samples of gorgan water supply network: preparation of zoning maps by geographic information system. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2022;15(1):181-

- 92 (in Persian).
8. Marini M, Angouria-Tsorochidou E, Caro D, Thomsen M. Daily intake of heavy metals and minerals in food—a case study of four Danish dietary profiles. *Journal of Cleaner Production*. 2021;280:124279.
9. Elci L, Kartal AA, Soylak M. Solid phase extraction method for the determination of iron, lead and chromium by atomic absorption spectrometry using Amberlite XAD-2000 column in various water samples. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;153(1-2):454-61.
10. El Hosry L, Sok N, Richa R, Al Mashtoub L, Cayot P, Bou-Maroun E. Sample preparation and analytical techniques in the determination of trace elements in food: A review. *Foods*. 2023;12(4):895.
11. Haider T, Haider M, Wruss W, Sommer R, Kundi M. Lead in drinking water of Vienna in comparison to other European countries and accordance with recent guidelines. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 2002;205(5):399-403.
12. Zhang N, Shen K, Yang X, Li Z, Zhou T, Zhang Y, et al. Simultaneous determination of arsenic, cadmium and lead in plant foods by ICP-MS combined with automated focused infrared ashing and cold trap. *Food Chemistry*. 2018;264:462-70.
13. Cohen D. Protocols for the sampling and trace element analysis of biomass. In: Moghtaderi B, Ness J, editors. *Coal-Biomass cofiring handbook*. Queensland: CRC for Coal in Sustainable Development; 2007. p. 63-106.
14. Imatiz A, Faizan A, Atif SH, Adnan R A, Haipeng T. Heavy metals assessment in water, soil, vegetables and their associated health risks via consumption of vegetables, District Kasur, Pakistan. *SN Applied Sciences*. 2013;3:552.
15. Hu Z, Qi L. Sample digestion methods. In: D. Holland H, K. Turekian K, editors. *Treatise on geochemistry*. 15. Netherlands: Elsevier; 2014. p. 87-109.
16. Bulska E, Ruszczyńska A. Analytical techniques for trace element determination. *Physical Sciences Reviews*. 2017;2(5):20178002.
17. Bolann B, Rahil-Khazen R, Henriksen H, Isrenn R, Ulvik R. Evaluation of methods for trace-element determination with emphasis on their usability in the clinical routine laboratory. *Scandinavian Journal of Clinical and Laboratory Investigation*. 2007;67(4):353-66.
18. Mandal S, Poi R, Hazra DK, Ansary I, Bhattacharyya S, Karmakar R. Review of extraction and detection techniques for the analysis of pesticide residues in fruits to evaluate food safety and make legislative decisions: Challenges and anticipations. *Journal of Chromatography B*. 2023;1215:123587.
19. Ramaswamy S, Huang H-J, Ramarao BV. *Separation and Purification Technologies in Biorefineries*. New Jersey: John Wiley & Sons; 2013.

20. Al\_Saadi M, Al-Garawi Z, Thani M. Promising technique, cloud point extraction: Technology & applications. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021;1853(1):012064.
21. Sapkale G, Patil S, Surwase U, Bhatbhage P. Supercritical fluid extraction. *International Journal of Chemical Science*. 2010;8(2):729-43.
22. Hill SJ, Fisher AS. Atomic absorption, methods and instrumentation. In: C. Lindon J, E. Tranter G, W. Koppenaal D, editors. *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*. Netherlands: Elsevier; 2017. p. 37-43.
23. Beck JN, Sneddon J. Use of atomic absorption spectrometry for the determination of metals in sediments in south-west Louisiana. *Microchemical Journal*. 2000;66(1-3):73-113.
24. Brown RJ, Milton MJ. Analytical techniques for trace element analysis: an overview. *Trends in Analytical Chemistry*. 2005;24(3):266-74.
25. Ghanati K, Zayeri F, Hosseini H. Potential health risk assessment of different heavy metals in wheat products. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*. 2019;18(4):2093.
26. Kiani A, Arabameri M, Moazzen M, Shariatifar N, Aeenehvand S, Khaniki GJ, et al. Probabilistic health risk assessment of trace elements in baby food and milk powder using ICP-OES method. *Biological Trace Element Research*. 2022;200:2486-97.
27. Londonio A, Morzan E, Smichowski P. Simultaneous on-line preconcentration and determination of toxic elements in rice and rice-based products by SPE-ICP-MS: Multiple response optimization. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2022;107:104388.
28. Wang Y, Dong S, Xiao J, Hu Q, Zhao L. A rapid and multi-element method for the determination of As, Cd, Ni, Pb, Sn, and Zn in scallops using high definition X-ray fluorescence (HDXRF) spectrometry. *Food Analytical Methods*. 2022;15(10):2712-24.
29. Nguyen LD, Dao TXH, Hua CTG, Tran PH. Efficient solid-phase extraction of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Cr<sup>3+</sup> using ionic liquid-based bis (trifluoromethylsulfonyl) imide grafted onto silica gel as a novel sorbent. *Journal of Molecular Liquids*. 2024;396:123859.
30. AlSuhaimi AO, AlRadaddi SM, K Al-Sheikh Ali A, Shraim AM, AlRadaddi TS. Silica-based chelating resin bearing dual 8-Hydroxyquinoline moieties and its applications for solid phase extraction of trace metals from seawater prior to their analysis by ICP-MS. *Arabian Journal of Chemistry*. 2019;12(3):360-69.
31. Radi S, Toubi Y, El-Massaoudi M, Bacquet M, Degoutin S, Mabkhot YN. Efficient extraction of heavy metals from aqueous solution by novel hybrid material based on silica particles bearing new Schiff base receptor. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;223:112-8.

32. Rezaei H, Mosafer E. Adsorption of cadmium from synthetic wastewater using modified silicon dioxide nanoparticles. *Journal of Water and Soil Conservation*. 2017;24(4):179-93 (in Persian).
33. Shokouhi M, Faghihian H, Nourmoradi H. A survey on efficiency of modified silica aerogel to remove of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Health System Research*. 2011;6(5):974-82 (in Persian).
34. AlSuhaimi AO. Preparation of silica-4-(2-pyridylazo) resorcinol chelator for solid phase extraction of transition metals from groundwater. *Journal of The Chemical Society of Pakistan*. 2019;41(1):151-60.
35. Alahmadi SM, Aljuhani SS. Synthesis of silica gel chelated with Alizarin and 1-Nitroso-2-Naphthol for solid phase extraction of lead in ground water samples. *Separations*. 2023;10(10):544.
36. Xie F, Lin X, Wu X, Xie Z. Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 2008;74(4):836-43.
37. Pereira M, Pereira-Filho E, Berndt H, Arruda M. Determination of cadmium and lead at low levels by using preconcentration at fullerene coupled to thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2004;59(4):515-21.
38. Soy lak M, Alasaad M, Özalp Ö. Fabrication and characterization of MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for solid phase extraction of Pb (II) from environmental samples and its detection with high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry (HR-CS-FAAS). *Microchemical Journal*. 2022;178:107329.
39. Falahnejad M, Mousavi HZ, Shir Khanloo H, Rashidi A. Preconcentration and separation of ultra-trace amounts of lead using ultrasound-assisted cloud point-micro solid phase extraction based on amine functionalized silica aerogel nano adsorbent. *Microchemical Journal*. 2016;125:236-41.
40. Behbahani M, Hassanlou PG, Amini MM, Omidi F, Esrafil A, Farzadkia M, et al. Application of solvent-assisted dispersive solid phase extraction as a new, fast, simple and reliable preconcentration and trace detection of lead and cadmium ions in fruit and water samples. *Food Chemistry*. 2015;187:82-88.
41. Tokaloğlu Ş, Shahir S, Yılmaz Y, Patat Ş. Selective and fast magnetic dispersive solid phase micro-extraction of copper and lead in water and vegetables after synthesis of magnetic mesoporous carbon. *Talanta*. 2024;266:125002.
42. Jalbani N, Soy lak M. Ligandless surfactant mediated solid phase extraction combined with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-particle for the preconcentration and determination of cadmium and lead in water and soil samples followed by flame atomic absorption spectrometry: multivariate strategy. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2014;102:174-78.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Synthesized modified silica gel for extraction and pre-concentration process of ultra trace amounts of lead (II) ion in lettuce and water samples, using solid phase extraction method

Ali Amoozadeh, Hamzeh Saghafi\*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Semnan University, Semnan, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 22 June 2024

**Revised:** 11 September 2024

**Accepted:** 15 September 2024

**Published:** 11 December 2024

**Keywords:** Absorbent, Pre-concentration, Recovery percent, Optimization, Concentration-factor

### ABSTRACT

**Background and Objective:** In recent decades, the issue of crop product safety has led to develop methods for analyzing pollutants in crops. In the present study, ultra-trace amounts of lead (II) ions were measured in lettuce and water samples collected from Shahmirzad, located in Semnan province, an area known for its lead-containing mineral mines.

**Materials and Methods:** After sampling and pre-preparation, the lead content in each sample was extracted using solid phase extraction with modified silica gel. The recovery percentage of lead was then determined using atomic absorption spectroscopy.

**Results:** Optimization of key parameters such as pH, adsorbent amount, analyte flow rate, and volume resulted in a recovery rate of 104%. The experiments also demonstrated a very low limit of detection (LOD) of 1.14 ng/mL, a concentration factor of 250, high analyte selectivity of the adsorbent in the presence of interfering ions, and a high adsorbent capacity of 2.93 µg/g.

**Conclusion:** The evaluation of experimental data indicates that the current study provides a highly selective method that can be applied to the extraction and recovery of various analytes from different sample types.

\*Corresponding Author:

[h.saqafi@gmail.com](mailto:h.saqafi@gmail.com)

Please cite this article as: Amoozadeh A, Saghafi H. Synthesized modified silica gel for extraction and pre-concentration process of ultra trace amounts of lead (II) ion in lettuce and water samples, using solid phase extraction method. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2024;17(3):479-96.

