

شناسایی اسپکتروفتومتری سلنیوم در محیط‌های آبی با استفاده از HMS فعال شده با مواد آلی

محمد تقی صمدی^۱؛ عباس افخمی^۲؛ عبدالمطلب صید محمدی^۳؛ خدیجه شمس^{۴*}

۱. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. استاد گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بوعلی سینا همدان، همدان، ایران

۳. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۴. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۸۳۰۷۴۹۱۳ فکس: ۰۸۱۳۳۱۲۲۳۳۱ ایمیل: khadije.shamsi@yahoo.com

چکیده

زمینه و هدف: افزایش روزافزون آلودگی منابع آب به وسیله فلزات سنگین موجب بروز نگرانی‌های جدی زیست محیطی و بهداشتی در جهان گردیده است. افزایش مقدار سلنیوم، بیشتر از ۱۰۰ میکروگرم در دسی لیتر خون می تواند با عث بیماری سلنیوس شود. متداول ترین روش شناسایی سلنیوم، استفاده از دستگاه جذب اتمی است، ولی این روش دارای معایب مختلفی مانند هزینه بالای خرید دستگاه و راهبری آن، وقت گیر بودن آزمایشات و نیاز به کنترل کیفی روش آزمایش می باشد.

روش کار: در این مطالعه از سنتز HMS (هگزاگنال سیلیکای متخلخل) فعال شده با 4-(2-pyridylazo)-resorcinol (PAR) جهت شناسایی اسپکتروفتومتری سلنیوم استفاده گردید. شناسایی کیفی از طریق مشاهده تغییر رنگ رسوب از نارنجی به صورتی در نمونه‌های آب و شناسایی کمی از طریق تعیین غلظت با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر انجام گرفت. همچنین پارامترهای مختلفی مانند pH، غلظت اولیه سلنیوم، زمان تماس و غلظت شناساگر نیز مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که با افزایش زمان تماس، شناسایی کمی و کیفی سلنیوم بهتر انجام می گیرد. بهترین شرایط شناسایی سلنیوم در pH برابر ۱۰ رخ داد. افزایش دوز شناساگر تأثیر چندانی در شناسایی فلز سنگین نداشت. با افزایش غلظت اولیه سلنیوم میزان تغییر رنگ از نارنجی به صورتی افزایش یافته و در نتیجه شناسایی کیفی و کمی آن با دقت بیشتری انجام می گیرد. این مطالعه یک مطالعه کاربردی است.

نتیجه گیری: حسگر HMS فعال شده با 4-(2-pyridylazo)-resorcinol (PAR) از لحاظ کمی (اسپکتروفتومتری) و کیفی (تغییر رنگ) می تواند به عنوان شناساگر ارزان قیمت و سریع برای شناسایی سلنیوم در واحدهای مختلف تحقیقاتی و اجرایی آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: سلنیوم، HMS، اسپکتروفتومتری، محیط‌های آبی

دریافت: ۹۳/۲/۱۶ پذیرش: ۹۴/۳/۹

مقدمه

حفاظت از محیط زیست یک وظیفه عمومی تلقی می‌شود. امروزه به لحاظ رشد صنعت، آلودگی آب‌ها نیز افزایش پیدا کرده است، لذا باید نسبت به انواع منابع آلودگی، اثرات آلودگی، روش‌های پیشگیری و

کنترل آلودگی اطلاعات لازم را کسب نمود (۱). افزایش روزافزون آلودگی منابع آب بوسیله فلزات سنگین موجب بروز نگرانی‌های جدی زیست محیطی و بهداشتی در جهان گردیده است (۲،۳). این فلزات به شکل عنصری یا به صورت ترکیبات شیمیایی معدنی

اشاره نمود، اما این روش‌ها دارای معایبی از جمله: هزینه زیاد، احتیاج به تجهیزات پیچیده، وقت‌گیر بودن و نیاز به کنترل روش آزمایش می‌باشند (۱۳-۱۱). از روش‌هایی که کمتر متداول می‌باشند می‌توان به بیوحسگرها (۱۴) حسگرهای شیمیایی از جمله حسگرهای آنتی بادی (۱۵)، نانوذرات (۱۲)، پلیمرها (۱۶)، و حسگرهای نوری^۸ (۱۷) اشاره نمود. طی دهه‌های اخیر پیشرفت قابل توجهی در استفاده از حسگرهای نوری در شناسایی رخ داده است، حسگرهایی که قابلیت استفاده در محیط را داشته و با آنها می‌توان آنالیزهای کیفی و کمی را به صورت لحظه‌ای انجام داد، تولید گردیده‌اند (۱۸).

حسگرهای مذکور در شناسایی فلزات سنگین با غلظت‌های بسیار پائین محدودیت داشتند که با پیشرفت‌های اخیر در حوزه نانوتکنولوژی، مواد نیمه‌متخلخل مختلفی جهت تولید حسگر مورد استفاده قرار گرفته‌اند، این حسگرها با حساسیت بالا قادر به شناسایی فلزات سنگین حتی در غلظت‌های پائین می‌باشند. روش اسپکتروفتومتری UV-Vis اغلب برای تعیین کمی این فلزات مورد استفاده قرار گرفته و از طرفی امکان تغییر رنگ قابل مشاهده چشمی در محلول‌ها نیز وجود دارد (۱۹). در سال‌های اخیر مواد نیمه متخلخل^۹ نظیر MCM-41^{۱۰} و SBA-15^{۱۱} بیشترین توجه را به عنوان حسگرهای شیمیایی نوری به لحاظ سطح تماس زیاد، تخلخل بالا و یکنواخت بودن سایز سوراخ‌ها، به خود جلب نموده است. هگزانول سیلیکای نیمه متخلخل^{۱۲} (HMS) دیگر ماده نیمه متخلخلی می‌باشد که اولین بار در سال ۱۹۹۴ تولید شده است. این ماده در مقایسه با MCM-41 و

و آلی در طبیعت یافت می‌شوند (۴). فلزات مذکور (HMS)^۱ اثر دوگانه‌ای بر روی موجودات زنده دارند. در صورتی که مقدار آنها بیش از میزان طبیعی گردد، با توجه به ثبات و پایداری شیمیایی، عدم امکان تجزیه بیولوژیکی (بر خلاف مواد با پایه آلی)، توانایی انتقال و ورود به زنجیره غذایی، در بدن موجودات زنده تجمع زیستی یافته و تبدیل به آلاینده‌های مضر می‌شوند، و از خصوصیات بارز آنها می‌توان به سمیت و سرطان‌زایی اشاره نمود (۴،۵). از طرفی این فلزات توانایی تولید رادیکال‌های آزاد را دارند که می‌توانند به لحاظ کاهش فعالیت آنزیم و صدمه به دو لایه لیپیدی و DNA موجب آسیب سلول‌ها گردند (۶،۷). از اثرات نامطلوب دیگر این عناصر، اثر روی سیستم اعصاب مرکزی را می‌توان نام برد (۸،۹).

سلیوم در آب‌های طبیعی بیشتر به صورت سولنیت و سولفات دیده می‌شود. این ترکیب از طریق منابعی مانند معادن استخراج زغال سنگ و ذوب فلزات وارد محیط زیست شده و مقدار بیشتر از ۱۰۰ میکروگرم در دسی لیتر خون می‌تواند باعث ایجاد بیماری سولنویس شود و علائم آن شامل: عوارض کبدی-روده ای، ریزش مو، سفید شدن ناخن‌ها، خستگی، بی‌قراری، و آسیب به سیستم اعصاب مرکزی می‌باشد (۱۰). حداکثر غلظت قابل قبول^۲ از نظر سازمان بهداشت جهانی^۳ و ایران برای سلیوم در منابع آب آشامیدنی به ترتیب ۰/۰۱ و ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شده است. با توجه به اثرات بهداشتی این فلزات، شناسایی و کنترل فلزات سنگین در منابع آب و فاضلاب‌های شهری و صنعتی با دقت کافی ضرورت دارد. از جمله روش‌های متداول شناسایی این فلزات می‌توان به جذب اتمی یا انتشار اتمی اسپکترومتری ICP-OES^۴ و ICPEAS^۶ و ICPMS^۵، AAS/AES^۴

^۶ Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy

^۷ Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

^۸ Optical Sensors

^۹ Mesoporous Materials

^{۱۰} Mobil Crystalline Matter

^{۱۱} Santa Barbara Amorphs

^{۱۲} Hexagonal Mesoporous Silica

^۱ Heavy Metals

^۲ MAC: Maximum Allowable Concentrations

^۳ WHO (World Health Organization)

^۴ Atomic Emission Spectroscopy

^۵ Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

قبل به علاوه TMAC و تولوئن به مدت ۱۸ ساعت تحت N_2 قرار داده شد. HMS فعال شده، جهت حذف TMAC اضافی با اتانول و آب شسته و پس از آن در آون به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید. جهت استقرار PAR بر روی ماده به دست آمده از مراحل قبل، ۰/۶ گرم از این ماده با ۱۸۰ میلی لیتر از محلول PAR به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. پودر جمع آوری شده با آب شسته شده و در ادامه در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد در آون در طول شب خشک گردید (۱۳).

در مرحله بعد محلول مادر از سلنات سدیم تهیه گردید. جهت تهیه پساب شبیه سازی شده، نمونه‌هایی با غلظت (۴۰، ۲۰۰، ۴۰۰ میکروگرم بر لیتر) سلنات سدیم از محلول استوک تهیه گردید. محلول PAR-HMS-TMAC در pHهای مورد نظر با NaOH و HCl ۰/۲ مولار تعدیل شده و در زمان‌های مورد نظر، ۲ میلی لیتر از محلول HMS و فلز سنگین (با توجه به حساسیت این ماده به غلظت فلز سنگین موجود در نمونه، تغییر رنگ نمایان می‌شود). داخل سل‌های یک سانتی متری ریخته شده و در نهایت از طریق اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۱۰ نانومتر Vis-UV قرائت (کمی) گردید (۲۱). پارامترهای مختلفی از جمله pH محلول (۲، ۷، ۱۰)، زمان تماس (۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۸۰، ۲۴۰ ثانیه) و غلظت شناساگر (۰/۵، ۱، ۳ گرم در لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. جهت تنظیم pH از محلول اسید کلریدریک و سود ۰/۲ مولار و دستگاه pH متر دیجیتالی HACH SENSION1 و از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل HACH DR-5000 جهت قرائت جذب استفاده گردید. جهت بررسی پارامترهای مورد مطالعه ۱۲۸ نمونه مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین جهت بررسی مشخصات حسگر از آزمایش‌های XRD^۶ و FTIR^۷ که آزمایش XRD (پراکنش اشعه X) برای تعیین میزان فاز

SBA-15 دارای سوراخ‌هایی با ساختار مارپیچی، اسفنجی، دیواره ضخیم و درجه بالایی از چگالش می‌باشد. از مهمترین ویژگی‌های این حسگر می‌توان به ثبات دمایی و ظرفیت جذب بسیار بالای آن اشاره نمود (۱۳). این مواد با گروه‌های آلی اصلاح گردیده و در شناسایی رنگی فلزات سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرند. از جمله این مواد می‌توان به PAR^۱ اشاره نمود. زمانی که با فلزات سنگین ترکیب شود تغییر رنگ از زرد به قرمز مشاهده خواهد گردید. گانگلی^۲ و همکاران در سال ۲۰۱۲ به این نتیجه رسیدند که شناسایی اسپکتروفتومتری مس با استفاده از حسگر-HMS-PAR TMAC امکان پذیر است (۱۳). در این مطالعه سعی شده است حسگر PAR TMAC^۳ به عنوان حسگر ارزش قیمت در شناسایی سولنیوم مورد بررسی قرار گرفته و عوامل مؤثر در شناسایی ماده مذکور مشخص گردد.

روش کار

این مطالعه یک نوع مطالعه کاربردی می‌باشد. در این مطالعه، دودسیلامین، اتانول، متانول و PAR از شرکت مرک آلمان، تترا اتیل اورتوسیلیکات از سیگما-آلدریج آلمان و TMAC از شرکت ABCR آلمان خریداری گردید. همه مواد با درجه خلوص آزمایشگاهی بودند. ابتدا HMS با انحلال ۰/۲ گرم از DDA^۴ در ۱۹ میلی لیتر اتانول و ۲۸ میلی لیتر آب و به دنبال آن اضافه گردیدن ۱۱/۲ میلی لیتر TEOS^۵ سنتز گردید. pH محلول با اسید کلریدریک در محدوده ۹ تا ۱۱ تنظیم شده و بعد از صاف کردن، مواد جامد جمع آوری شده در ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک گردید (۱۳، ۱۹، ۲۰). در ادامه HMS با PAR-TMAC فعال سازی شد. در این مرحله پودر سفیدرنگ سنتز شده از مرحله

^۱ 4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol

^۲ Gang Li

^۳ N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-Trimethylammonium Chloride

^۴ Dodecylamine

^۵ Tetraethyl Orthosilicate

^۶ X-Ray Diffraction (XRD)

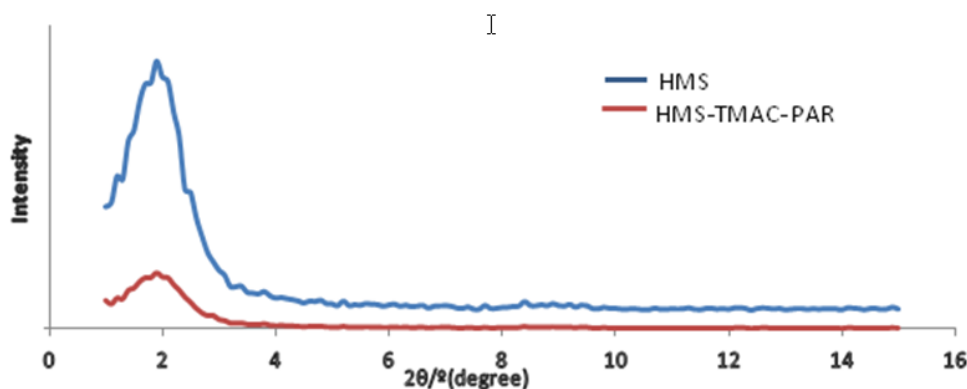
^۷ Fourier Transformation Infrared

یافته‌ها

تعیین مشخصات شناساگر

خصوصیات شناساگر مورد استفاده توسط روش‌های XRD و FTIR تعیین گردید. نتایج الگوی پراش اشعه ایکس برای HMS - TMAC - PAR در شکل ۱ نشان داده شده است.

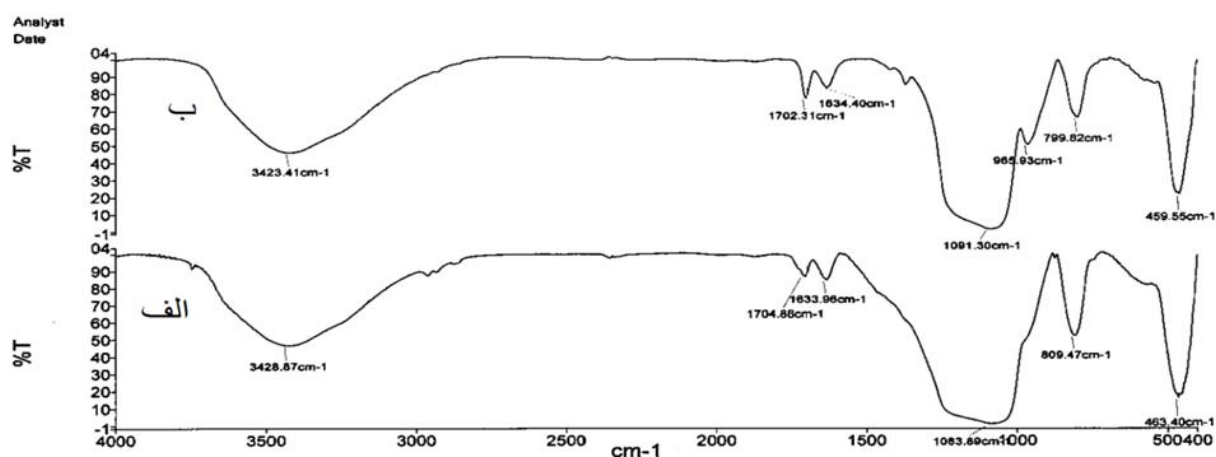
کریستالی و غیرمتبلور شناساگر و آزمایش FTIR جهت تعیین گروه‌های عاملی با استفاده از اشعه مادون قرمز استفاده گردید.



شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس برای HMS و HMS-TMAC-PAR

حاصل از اسکن اشعه مادون قرمز (FTIR) HMS و - HMS-TMAC PAR نشان داده شده است.

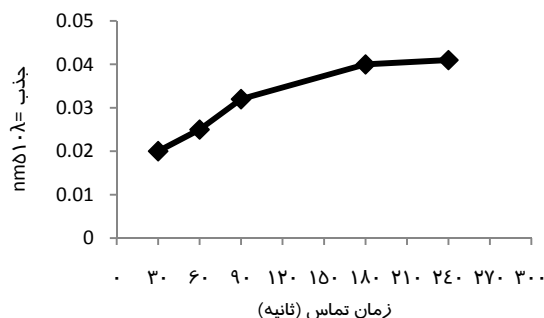
شدیدترین پیک که در $2\theta = 1/9^\circ$ مشاهده گردید، بیانگر ساختار مزوپوری است (۱۳). در شکل ۲ نتایج



شکل ۲. نتایج حاصل از آنالیز اشعه مادون قرمز برای الف HMS و ب HMS-TMAC-PAR

HMS است. پیک‌های توضیح داده شده، از پیک‌های شاخص در سیلیکای مزوپوری HMS می‌باشد که در نمونه سنتز شده به طور کاملاً واضح مشاهده گردید. همچنین پیک مشاهده شده در 1420 cm^{-1} نشان‌دهنده فعال‌سازی HMS می‌باشد. این نتایج نشان

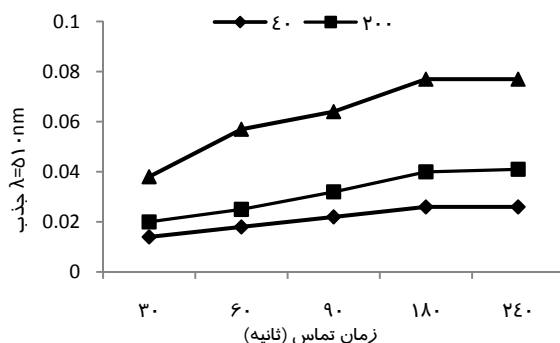
در نمونه HMS پیک $1083, 965, 799, 665, 463 \text{ cm}^{-1}$ و $1083, 965, 799, 665, 463 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند Si-O-Si در شبکه به هم فشرده سیلیکاتی می‌باشد. پیک باند جذب 1634 cm^{-1} و 1633 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات گروه سیانول Si-OH روی سطح



شکل ۴. نتایج حاصل از تأثیر تغییرات زمان تماس در شناسایی سلیونیوم (غلظت حسگر برابر ۰/۵ گرم در لیتر، غلظت سلیونیوم برابر ۲۰۰ میکروگرم در لیتر و pH = ۱۰)

اثر غلظت اولیه سلیونیوم

تأثیر تغییرات غلظت اولیه سلیونیوم در شناسایی سلیونیوم توسط حسگر HMS-TMAC در شکل ۵ آمده است.



شکل ۵. نتایج حاصل از تأثیر تغییرات غلظت اولیه سلیونیوم در شناسایی سلیونیوم (غلظت حسگر برابر ۰/۵ گرم در لیتر، غلظت سلیونیوم برابر ۴۰۰، ۲۰۰، ۶۰۰ میکروگرم در لیتر)

در این مرحله غلظت اولیه سلیونیوم ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ میکرو گرم در لیتر، pH برابر ۱۰ و غلظت حسگر برابر ۰/۵ گرم در لیتر در نظر گرفته شد. همچنین منحنی کالیبراسیون در طول موج ۵۱۰ نانومتر، غلظت سلیونیوم از ۴۰ تا ۵۰۰ میکروگرم در لیتر و pH=۱۲ در شکل ۶ نشان داده شده است. حد تشخیص شناسایی سلیونیوم با استفاده از حسگر HMS-TMAC PAR و استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر محاسبه گردید. جهت محاسبه از معادله (۱) استفاده شد (۲۲).

$$DL = \frac{ks_b}{m} \quad (1)$$

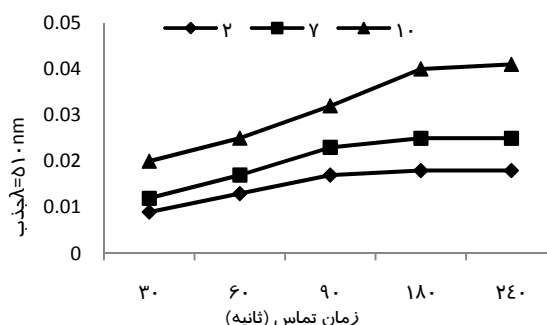
که در آن DL برابر آستانه تشخیص، k مساوی ۳، S_b برابر انحراف معیار نمونه شاهد، m شیب منحنی

می‌دهد که HMS به وسیله مولکول‌های آلی TMAC فعال شده است.

تغییرات اثر pH اولیه محلول

در شکل ۳ نتایج حاصل از pH اولیه محلول شناسایی سلیونیوم نشان داده شده است. در این مرحله غلظت اولیه سلیونیوم ۲۰۰ میکروگرم در لیتر، غلظت حسگر برابر ۰/۵ گرم در لیتر و pH (۲، ۷، ۱۰) در نظر گرفته شد.

pH محیط یکی از عوامل بسیار مهم و تأثیرگذار در واکنش‌های شیمیایی است. در این تحقیق در غلظت ۲۰۰ میکروگرم در لیتر در pH=۱۰ (قلیایی) در زمان ۱۸۰ ثانیه جذب معادل ۰/۰۴ قرائت شد و با تغییر مقدار pH اولیه محیط از مقدار بهینه از دقت شناسایی فلز کاسته شد و در pH برابر ۷ و ۲ به ترتیب جذب ۰/۰۲۵ و ۰/۰۱۸ توسط اسپکتروفتومتر قرائت شد.



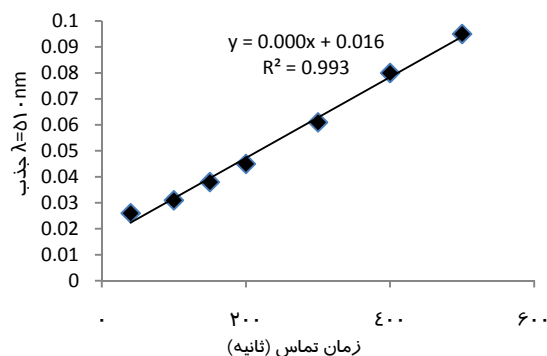
شکل ۳. نتایج حاصل از تأثیر تغییرات pH محلول در شناسایی سلیونیوم (غلظت حسگر برابر ۰/۵ گرم در لیتر، غلظت سلیونیوم برابر ۲۰۰ میکروگرم در لیتر)

تأثیر زمان تماس

برای به دست آوردن زمان تماس بهینه حسگر HMS-TMAC با سلیونیوم میزان جذب در زمان‌های مختلف قرائت گردید. که نتایج آن در شکل ۴ نشان داده شده است. بعد از اضافه کردن ۰/۵ گرم در لیتر از حسگر به ۲۰۰ میکروگرم در لیتر از سلیونیوم با pH برابر ۱۰، جذب در ۱۸۰ ثانیه اول کامل گردید و بعد از آن تغییر چندانی در جذب مشاهده نگردید که این امر نشان‌دهنده کامل شدن واکنش بوده است. لذا ۱۸۰ ثانیه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

برای نمونه مزوپوروس عامل‌دار شده نشان داد که پس از عامل‌دار نمودن سطح HMS با گروه‌های آل، این ساختار کریستالی حفظ گردید و تنها شدت پیک‌ها به دلیل پرشدن نسبی حفره‌ها کاهش یافت. لذا عامل‌دار نمودن سطح HMS با موفقیت انجام شد و ساختار کریستالی مزوپور نیز محفوظ باقی ماند. تطبیق الگوی XRD موجود با مطالعه ایزابل^۱ و همکاران، صحت سنتز این ترکیب را نشان می‌دهد (۲۰). آنالیز اسکن اشعه مادون قرمز نیز نشان داد که پیک مشاهده شده در 1620 cm^{-1} و 2930 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H و پیوند قوی C-N بوده است و نشان می‌دهد که تغییری در سطح HMS رخ داده است. نتایج تحقیقات صورت گرفته در زمینه pH محلول نشان می‌دهد که تأثیر pH اولیه محیط بسته به نوع آلایند و نوع فرایند مورد استفاده بسیار متفاوت خواهد بود. با توجه به شکل ۳ بهترین شناسایی در pH قلیایی رخ داد. تغییر رنگ در pH اسیدی اندک بود. در مطالعه‌ای که توسط گانگلی و همکاران در سال ۲۰۱۲ صورت گرفت، شناسایی اسپکتروفتومتری مَس با استفاده از HMS--PAR TMAC مورد بررسی قرار گرفت. شناسایی این آلایند در pH=۱۲، در حضور فلزات سنگین دیگر بهترین نتیجه را در بر داشت (۱۳). دلیل تأثیر زیاد pH محلول در شناسایی سلنیوم را می‌توان چنین بیان کرد که بهترین کمپلکس رنگی بین سلنیوم و PAR در pH قلیایی شکل می‌گیرد که در نتیجه تثبیت آنیونی بین سلنیوم و PAR رخ می‌دهد و بر این اساس بهترین pH شناسایی سلنیوم از لحاظ کمی و کیفی برابر ۱۰ انتخاب گردید. فرایند کمی شناسایی سلنیوم توسط حسگر HMS--PAR TMAC و تأثیر زمان تماس، در شکل ۴ نشان داده شده است. سینتیک زمان تماس واکنش سلنیوم و حسگر توسط پایش مستمر جذب دستگاه اسپکتروفتومتر بررسی شد. تغییر رنگ نمونه حاوی ۲۰۰ میکروگرم در لیتر

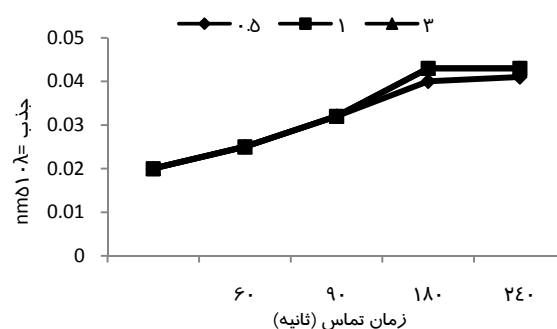
کالبراسیون می‌باشد. محاسبات S_D بعد از پنج اندازه‌گیری، ۱۵٪ شد و آستانه تشخیص با این ماده برای سلنیوم معادل ۲۲/۵ میکروگرم در لیتر محاسبه گردید.



شکل ۶. منحنی کالبراسیون سلنیوم

تأثیر تغییرات غلظت حسگر

به منظور انتخاب مؤثرترین دوز حسگر، آزمایش شناسایی فلز سنگین مورد مطالعه با استفاده از PAR--HMS و با دوزهای (۵/۰، ۱، ۳ گرم در لیتر)، pH برابر ۱۰ و غلظت سلنیوم برابر ۲۰۰ میکروگرم در لیتر مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده در شکل ۷ نشان داده شده است. با افزایش میزان غلظت حسگر تأثیری در شناسایی سلنیوم مشاهده نگردید.



شکل ۷. نتایج حاصل از تأثیر تغییرات غلظت شناساگر در شناسایی سلنیوم (pH = ۱۰، غلظت سلنیوم برابر ۲۰۰ میکروگرم در لیتر)

بحث

در این مطالعه از HMS--PAR TMAC به عنوان یک حسگر ارزان قیمت در شناسایی سلنیوم در محیط‌های آبی استفاده گردید. آنالیز الگوی XRD

^۱ Isabel

سلینیوم بعد از اضافه کردن حسگر TMAC-PAR-HMS نیز بررسی گردید. نتایج نشان داد که ۱۸۰ ثانیه زمان لازم برای کامل گردیدن واکنش می‌باشد. به عبارت دیگر انتقال بار الکتریکی بین سلینیوم و PAR در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه کامل گردیده است (۲۱). مطالعات مشابهی توسط محققان مختلفی گزارش شده است. در مطالعه‌ای توسط گانگلی و همکاران، از HMS فعال شده با رودامین B^۱ برای شناسایی حیوه استفاده گردید که در این مطالعه زمان تماس ۱۰۰ ثانیه به عنوان زمان تماس بهینه گزارش شد (۲۱). غلظت اولیه سلینیوم از دیگر پارامترهای تاثیرگذار در فرایند شناسایی آن می‌باشد. در این مطالعه تغییرات اولیه غلظت سلینیوم در pH=۱۰ و غلظت شناساگر برابر ۰/۵ گرم در لیتر بررسی گردید که نتایج مربوط به این قسمت بطور کامل در شکل ۵ آمده است. نتایج حاصله بیانگر این نکته می‌باشد که با افزایش غلظت اولیه سلینیوم تغییر رنگ رسوب از نارنجی به صورتی افزایش یافته و غلظت کمپلکس رنگی با TMAC-PAR-HMS افزایش می‌یابد. این وضعیت را می‌توان به عوامل مختلف نسبت داد. با افزایش مقدار آلاینده، گرادیان غلظت در اطراف حسگر افزایش یافته و این امر موجب نفوذ آلاینده به داخل آن گردیده و منجر به ایجاد کمپلکس رنگی و نهایتاً تغییر رنگ شده است. آستانه تشخیص این روش برای سلینیوم از طریق دستگاه اسپکتروفتومتر برابر ۲۲/۵ میکروگرم در لیتر و از طریق چشمی ۴۰ میکروگرم در لیتر به دست آمد. نتایج به دست آمده مشابه نتایج به دست آمده توسط بلاجی^۲ و همکاران در شناسایی کادمیوم با حسگر PMFMS بوده است (۲۲). در شکل ۷ نتایج حاصل از تأثیر تغییرات میزان حسگر نشان داده شده است که با افزایش میزان غلظت حسگر تغییر محسوسی در شناسایی سلینیوم از لحاظ تغییر رنگ و کمیت (اسپکتروفتومتر) مشاهده

نگردید. ظرفیت جذب تعادلی فاکتور مهمی در ارزیابی جاذب‌ها می‌باشد و مشخص گردید که چه مقدار جاذب برای جذب کمی سلینیوم نیاز می‌باشد. از طرفی ظرفیت جذب تعادلی با افزایش دوز جاذب کاهش می‌یابد. لذا به لحاظ اقتصادی، پارامتر تعیین‌کننده دوز بهینه جاذب علاوه بر درصد جذب ظرفیت جذب تعادلی جاذب نیز هست. در این مطالعه بر اساس نتایج به دست آمده ۰/۵ گرم در لیتر از حسگر به عنوان دوز بهینه انتخاب گردید. مطالعات مشابهی توسط محققان مختلف گزارش شده است. در مطالعه‌ای توسط اسماعیل^۳، از HMS فعال شده برای شناسایی سرب استفاده گردید که در این مطالعه مقدار ۴ میلی‌گرم از شناساگر به عنوان غلظت بهینه گزارش شد (۲۳).

نتیجه گیری

در این مطالعه سعی گردید با سنتز مواد متخلخل سیلیسی HMS و همچنین اصلاح سطح آن با گروه‌های آلی، حسگر مناسبی برای شناسایی اسپکتروفتومتری فلزات سنگین تولید گردد. در مجموع با توجه به نتایج به دست آمده در این مطالعه مشخص گردید که حسگر TMAC-PAR-HMS قادر به شناسایی سلینیوم با غلظت کم در شرایط بهینه در محیط‌های آبی می‌باشد. که در شرایط قلیائی (pH بالای ۷) شناسایی چشمی، تشخیص سریع و حساس به خوبی اتفاق افتاد و شناسایی در غلظت پائین سلینیوم (۴۰ میکروگرم در لیتر) از لحاظ کیفی (تغییر رنگ) و ۲۲/۵ میکروگرم در لیتر از لحاظ کمی (اسپکتروفتومتر) در این تحقیق فراهم شد. این روش شناسایی دارای چندین حسن بود: شناسایی غلظت‌های کم سلینیوم، شناسایی در محدوده وسیع از غلظت‌های سلینیوم در محلول، شناسایی سریع در مدت زمان کوتاه و با نگهداری طولانی‌مدت سیستم واکنش، تغییرات چندانی در طیف سنجی فلز با دستگاه رخ

^۱ Rodamin B

^۲ Balaji

^۳ Ismail

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد بوده و بدین وسیله از حمایت مالی معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی همدان و نیز حمایت‌های تخصصی و آزمایشگاهی دانشکده بهداشت این دانشگاه تشکر و قدردانی می‌گردد.

نمی‌دهد. لذا استفاده حسگر مذکور جهت مطالعات آزمایشگاهی و میدانی تعیین غلظت سلنیوم در منابع آب و فاضلاب بدون نیاز به دستگاه جذب اتمی و با استفاده از روش اسپکتروفتومتری پیشنهاد می‌گردد.

References

- 1- Rabani A, Ashtiani J, Mehrdad sharif A. Measurement of pollution heavy metals, nikel, lead and mercury in The deposition of Persian Gulf Region / operational Asalooeye . Journal of national Iranian petroleum company . 2008;1(51):53-57(Full text in Persian) .
- 2-Pan BC, Zhang QR, Zhang WM, Pan BJ, Du W, Lv L, et al. Highly effective removal of heavy metals by polymer-based zirconium phosphate: A case study of lead ion. Journal of colloid and interface science. 2007;310(1):99-105 .
- 3- Chah S, Yi J, Zare RN. Surface plasmon resonance analysis of aqueous mercuric ions. Sensors and Actuators B: Chemical. 2004;99(2):216-22 .
- 4-Rajaei G, Jahantigh H, Mir A, Hesari Motlagh S, Hasanpour M . Evaluation of Concentration of Heavy Metals in Chahnimeh Water Reservoirs of Sistan-va-Baloochestan Province in 2010. J Mazand Univ Med Sci 2012; 22(90): 105-112 (Full text in Persian)
- 5-Nzihou A, Sharrock P. Role of phosphate in the remediation and reuse of heavy metal polluted wastes and sites. Waste and Biomass Valorization. 2010;1(1):163-74
- 6-Kledzik K, Orłowska M, Patralska D, Gwiazda M, Jezierska J, Pikus S, et al. Cu (II) recognition materials: Fluorophores grafted on mesoporous silica supports. Applied Surface Science. 2007;254(2):441-51 .
- 7- Flora SJS, Mittal M, Mehta A. Heavy metal induced oxidative stress & its possible reversal by chelation therapy. Indian Journal of Medical Research. 2008 ;128(4):501-523 .
- 8-Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. Journal of Environmental Management. 2010;92(3):407-18 .
- 9-Leyval C, Turnau K, Haselwandter K. Effect of heavy metal pollution on mycorrhizal colonization and function: physiological, ecological and applied aspects. Mycorrhiza. 1997;7(3):139-53 .
- 10- <http://www.pezeshk.us/?p=29290> [cited]; Available from .
- 11- Hu Q-Z, Jang C-H .Liquid crystal-based sensors for the detection of heavy metals using surface-immobilized urease. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2011;88(2):622-6 .
- 12- Sugunan A, Thanachayanont C, Dutta J, and G. Hilborn J. Heavy-metal ion sensors using chitosan-capped goldNanoparticles. Science and Technology of Advanced Materials.2005;6(1):335-340
- 13- Liu T ,Li G, Zhang N, Chen Y. An inorganic and organic hybrid optical sensor for heavy metal ion detection based on immobilizing 4-(2-pyridylazo)-resorcinol on functionalized HMS. Journal of Hazardous Materials. 201;202(0):155-61 .
- 14 -Verma N, Singh M. Biosensors for heavy metals. Biometals. 2005;18(2):121-9 .
- 15-Blake DA, Jones RM, Blake RC, Pavlov AR, Darwish IA, Yu H. Antibody-based sensors for heavy metal ions. Biosensors and Bioelectronics. 2001;16(9):799-809 .
- 16 -Adhikari B, Majumdar S. Polymers in sensor applications. Progress in Polymer Science. 2004;29(7):699-766 .
- 17-Malcik N, Oktar O, Ozser ME, Caglar P, Bushby L, Vaughan A, et al. Immobilised reagents for optical heavy metal ions sensing. Sensors and Actuators B: Chemical. 1998;53(3):211-21 .
- 18- McDonagh C, Burke CS, MacCraith BD. Optical chemical sensors. Chemical reviews. 2008;108(2):400 .

- 19 -Melde BJ, Johnson BJ, Charles PT. Mesoporous silicate materials in sensing. *Sensors*. 2008;8(8):5202-28 .
- 20- Perez-Quintanilla D, Sanchez A, del Hierro I, Fajardo M, Sierra I. Functionalized HMS mesoporous silica as solid phase extractant for Pb (II) prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of separation science*. 2007;30(10):1556-67 .
- 21-Zhang N, Li G, Cheng Z, Zuo X. Rhodamine B immobilized on hollow Au-HMS material for naked-eye detection of Hg^{2+} in aqueous media. *Journal of hazardous materials*. 2012;230(1) 404– 410
- 22-Balaji T, Sasidharan M, Matsunaga H. Naked eye detection of cadmium using inorganic and organic hybrid mesoporous material. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2006;384(2):488-94 .
- 23- Ismail AA. A selective optical sensor for antimony based on hexagonal mesoporous structures. *Journal of colloid and interface science*. 2008;317(1):288-97 .

Spectrophotometric Determination of Selenium Using HMS Activated by Organic Materials

Samadi MS1, Afkhami A2, Mohamadi AS3, Shamsi K*4

1. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

2 Department of chemistry, Bu- AlisinaUniversity, Hamadan, Iran

3. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan

4. MSc Student of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

* *Corresponding author.* Tel: +989183074913 Fax: +988133122231 E-mail: khadije.shamsi@yahoo.com

Received: May 6, 2014 Accepted: May 30, 2015

ABSTRACT

Background & Objectives: Increasing water resources pollution by heavy metals cause serious environmental and health concerns in the world. Selenium blood levels of $>100 \mu\text{g/dl}$ can result in selenosis. Atomic absorption spectroscopy is the most common method for selenium detection. This technique has several disadvantages such as high equipment and operational costs, time-consuming and the need for quality control of the test method.

Methods: In this study, the HMS (Hexagonal mesoporous silica) activated by 4- (2-pyridylazo)-resorcinol (PAR) was used for spectrophotometric determination of selenium. The qualitative detection was done by colour change of sediment from orange to pink in water samples and the quantitative detection by a spectrophotometer. Various parameters such as pH, the initial concentration of the selenium, contact time, and the indicator doses were also examined.

Results: The results of this study showed that the qualitative and quantitative detection of selenium are better done with increasing the contact time. The best condition for selenium detection was observed at $\text{pH} = 10$. Increasing the indicator doses had no significant effect on the identification process. Increasing initial concentration of selenium increased the pink colour formation and consequently enhanced accuracy of qualitative and quantitative detection. This study is a basic and applied research.

Conclusion: The HMS sensor activated by 4- (2-pyridylazo)-resorcinol (PAR) can be used as an inexpensive and rapid indicator for quantitative (spectrophotometry) and qualitative (colour change) detection of selenium in water and wastewater in research and administrative unites.

Keywords: Selenium; HMS; Spectrophotometry; Aquatic Solutions.