

Selective Separation and Removal of Toxic Heavy Metal Ions from Water by Magnetic Ion-imprinted Nano Polymers

Hassan Fattahi*, Mohammad Koselou, Yones Mosaei Oskoei

North-West Institute of Science and Technology, Malek Ashtar University of Technology,
Urmia, Iran

Received: 10 April 2016, Accepted: 30 May 2016

Abstract

Heavy metal ions are one of the major living environment and water pollutants that may cause several diseases in humans. Removal of heavy metal ions from industrial wastewaters and drinking water is a serious challenge in industrial wastewater treatment. One of the simplest, cheapest, and most selective methods for removal of heavy metal ions is magnetic separation by magnetic ion-imprinted polymers (MIIPs). In this method, the surface of magnetic nanoparticles is coated by a polymer in order to target ions to imprint on nanoparticle surface. By eluting the imprinted ions, cavities with the exact template of these ions are created that can be used for selective removal of target ions. In this review article, the synthesis methods of magnetic ion-imprinted polymers and their application in removal of heavy metal ions are studied. The effect of different functional groups and analytical parameters on the adsorption capacity and the selectivity of the synthesized polymers for target metal ion are investigated.

Key Words

heavy metal ion,
environmental pollutant,
ion-imprinted polymer,
magnetic iron oxide nanoparticles,
selective removal

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: fattahi@mut.ac.ir

جداسازی و حذف گزینشی یون‌های فلزات سنگین سمی از آب به وسیله نانوپلیمرهای نقش‌بستی یونی مغناطیسی

حسن فتاحی^{*}، محمد کوسه‌لو، یونس موسائی اسکوئی
ارومیه، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پژوهشکده علوم و فناوری شمال غرب

دریافت: ۱۳۹۵/۱/۲۲، پذیرش: ۱۳۹۵/۳/۱۰

یون‌های فلزات سنگین از آلاینده‌های اصلی محیط زیست و آب‌های آشامیدنی هستند که موجب بروز انواع بیماری‌ها در انسان می‌شوند. حذف این یون‌ها از پساب‌های صنایع و آب‌های آشامیدنی از چالش‌های اساسی در زمینه تصفیه آب است. جداسازی مغناطیسی یون به وسیله پلیمرهای نقش‌بستی یونی مغناطیسی، از روش‌های بسیار ساده، ارزان و گزینش‌پذیر برای این هدف به شمار می‌رود. در این روش، پس از پوشش‌دهی نانوذرات مغناطیسی با پلیمر، یون مدنظر در سطح آن‌ها نقش می‌بندد. با شویش این یون‌ها، حفره‌هایی با نقش‌بست آن یون ایجاد می‌شود که می‌تواند برای حذف انتخابی یون فلز به کار گرفته شود. در این مقاله، روش‌های سنتز پلیمرهای مغناطیسی نقش‌بستی یونی و کاربرد آن‌ها در حذف یون‌های فلزات سنگین مختلف مرور شده است. افزون بر این، اثر نوع گروه‌های عاملی و پارامترهای تجزیه‌ای بر مقدار جذب یون‌های فلزی و گزینش‌پذیری پلیمر سنتز شده برای یون مدنظر نیز بررسی شده است.

بسیار ش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال ششم، شماره ۴

صفحه ۳۵-۲۰، ۱۳۹۵

ISSN: 2252-0449

چکیده



حسن فتاحی



محمد کوسه‌لو



یونس موسائی اسکوئی

واژگان کلیدی

یون فلزی سنگین،
آلاینده زیست‌محیطی،
پلیمر یون نقش‌بستی،
نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید،
حذف گزینشی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

fattahi@mut.ac.ir

مقدمه

فلزات سنگین در گذشته بر اساس وزن اتمی تعریف می‌شدند، بدین معنی که فلز دارای چگالی بیش از 5 g/cm^3 فلز سنگین محسوب می‌شد. در سال‌های اخیر، این تعریف بر مبنای خواص شیمیایی و سمیت انجام شده است [۱]. برخی فلزات سنگین سمی که در پساب‌های صنعتی وجود دارند، عبارت از روی، مس، آرسنیک، نیکل، جیوه، کبالت، کادمیم و سرب هستند. صنایع و کارخانه‌هایی مانند آب‌کاری فلزات، معدن، ذوب فلزات، باتری‌سازی، دباغی، پالایش نفت، تولید آفت‌کش‌ها، تولید رنگ‌دانه‌ها و چاپ و عکس‌برداری منشأ اصلی تولید فلزات سنگین هستند [۲]. حتی وجود غلظت‌های بسیار جزئی از این فلزات در جو، خاک و آب مشکلات فراوانی را برای موجودات زنده به‌وجود می‌آورد. آلودگی ناشی از فلزات سنگین، به‌ویژه در غلظت‌های زیاد، موجب به‌خطر افتادن سلامتی انسان می‌شود. غلظت زیاد مس در بدن انسان موجب بروز مشکلات معده و روده، آسیب به کلیه‌ها، ریزش مو، استفراغ، کم‌خونی، کاهش قند خون، سردردهای مکرر و حتی مرگ می‌شود [۳، ۴]. کادمیم فلز سمی است که در ریه‌ها، کلیه‌ها و اعضای حیاتی بدن انسان سرطان و تومورهای بدخیم ایجاد می‌کند [۵، ۶]. کروم (III) آسیب‌هایی را مانند خارش پوست و سرطان در ریه، کلیه، معده و سایر اندام‌های حیاتی به بار می‌آورد [۷]. سرب موجب صدمه به دستگاه عصبی و اندام تناسلی انسان، به‌ویژه کودکان می‌شود [۸]. باتوجه به ضررها و آسیب‌های جدی که از جانب یون‌های فلزات سنگین متوجه انسان است، جداسازی و حذف این مواد از آب و محیط زیست از چالش‌های اساسی محسوب می‌شود. تاکنون از روش‌های مختلف به‌منظور حذف مؤثر فلزات سنگین از آب استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به رسوب‌دهی شیمیایی [۹]، صاف‌کردن غشایی [۱۰]، اسمز معکوس [۱۱]، شناورسازی [۱۲]، تبادل یون [۱۳] و جذب [۱۴] اشاره کرد. همه این روش‌ها به‌جز روش جذب، گران‌قیمت بوده و برای جداسازی یون‌های فلزات در غلظت‌های کم کارایی مناسبی ندارند. استفاده از پلیمرهای نقش‌بست یونی از روش‌های جدید است که برای جداسازی و حذف فلزات سنگین از آب به‌کار می‌رود. این روش با برخورداری از گزینش‌پذیری بسیار زیاد، برای جذب

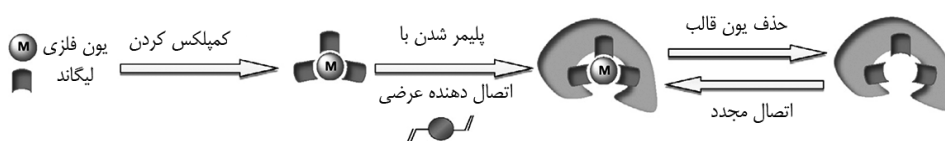
یون‌های فلزات سنگین بسیار مناسب است. اما، جمع‌آوری و جداسازی پلیمرها از آب پس از جذب فلزات به‌وسیله آن‌ها، فرایندی مشکل و زمان‌بر است. بنابراین، نانوپلیمرهای نقش‌بستی یونی مغناطیسی (magnetic ion imprinted nano-polymers, MIIP) به‌کار گرفته شده‌اند. بدین منظور، از هسته مغناطیسی برای تهیه نانوپلیمرهای نقش‌بستی یونی (IIP) استفاده می‌شود تا پس از جذب یون‌های فلزات سنگین، جداسازی پلیمرها از آب با میدان مغناطیسی خارجی بسیار سریع و آسان انجام شود. از مهم‌ترین مزیت‌های روش جداسازی با پلیمرهای نقش‌بستی یونی مغناطیسی، می‌توان به ساده‌بودن روش تهیه، ارزان‌بودن، کارایی مؤثر در حذف غلظت‌های کم یون‌ها و سرعت زیاد جذب اشاره کرد. این پلیمرها به‌دلیل داشتن اتصالات عرضی زیاد، از پایداری مکانیکی زیادی برخوردارند و قابلیت چندبار استفاده را دارند [۱۵].

پلیمرهای نقش‌بستی یونی

در سال ۱۹۷۶ برای اولین بار، Nishide و همکاران [۱۶] پلیمرهای نقش‌بستی یونی یا IIP را معرفی کردند. درحالی‌که، Klotz در سال ۱۹۷۲ روش تهیه پلیمرهای نقش‌بستی مولکولی را منتشر کرده بود [۱۷]. تهیه دو پلیمر نام‌برده مشابه است با این تفاوت که به‌جای نقش‌بستی مولکولی از نقش‌بستی یونی استفاده می‌شود [۱۸].

این کار در سه مرحله انجام می‌شود:

- ۱- کمپلکس کردن یون فلزی با لیگاند دارای قابلیت پلیمرشدن،
 - ۲- پلیمرکردن کمپلکس و
 - ۳- حذف نقش‌بستی یونی پس از پلیمرشدن (شکل ۱) [۱۹].
- برای انتخاب لیگاند مناسب، برهم‌کنش میان ساختار پلیمر و یون کمپلکس شده بر اساس پیوندهای کوئوردینانسی میان برخی از ناجوراتم‌های الکترون‌دهنده (مانند اکسیژن، نیتروژن یا گوگرد) با اوربیتال‌های خالی یون‌های فلزی، درنظر گرفته می‌شود. به‌دلیل چگونگی تهیه پلیمرهای نقش‌بستی یونی، خاصیت گزینش‌پذیری آن‌ها برای یون‌های فلزی مدنظر بسیار زیاد است. دو عامل مهم مسئول این گزینش‌پذیری زیاد عبارت‌اند از:
- تمایل لیگاند به یون‌نقش‌بستی و
 - شکل و اندازه حفره‌های ایجاد شده [۲۰].



شکل ۱- نمای کلی تهیه پلیمر نقش‌بستی یونی [۱۸].

آن امکان کنترل فرایند وجود ندارد. در سال‌های اخیر، برای تهیه پلیمرهای نقش‌بستی یونی صرف‌نظر از روش‌های پلیمرشدن متداول، روش‌های هوشمند جدیدی به‌کار گرفته شده‌اند که از جمله آن‌ها می‌توان به ایجاد نقش‌بست‌های سطحی، حساس به محرک و دوتایی-چندتایی اشاره کرد [۲۴].

تثبیت شیمیایی

تثبیت شیمیایی (chemical immobilization) ساده‌ترین روش واردکردن لیگاند عامل‌دار در شبکه پلیمر است که با انجام فرایند تک‌مرحله‌ای اختلاط یون، مونومر کی‌لیت‌کننده و عامل اتصال عرضی، پیش از کوپلیمرشدن انجام می‌شود (شکل ۲). به‌طور معمول، این روش به‌سبب راحتی انجام، به‌کار گرفته می‌شود. افزون بر این، برخی مونومرهای تجاری، مانند ۴-وینیل‌پیریدین برای Cu(II) و Hg(II) ، ۱-وینیل‌ایمیدازول برای Cd(II) ، آکریل‌آمید برای Cu(II) یا آکرلیک اسید برای Fe(III) ، با هدف ساده‌کردن فرایند، انتخاب می‌شوند [۱۸]. برهم‌کنش این مونومرها به‌وسیله اتم نیتروژن موجود در مونومر (۴-وینیل‌پیریدین و ۱-وینیل‌ایمیدازول) یا اتم اکسیژن موجود در آن (آکریل‌آمید و آکرلیک اسید) با یون نقش‌بستی یونی امکان‌پذیر است.

باوجود این، چنین مونومرهای ساده‌ای، خاصیت اتصال و گزینش‌پذیری اندکی نشان می‌دهند. از آنجا که هدف اصلی از سنتز IIP، تهیه موادی با گزینش‌پذیری زیاد است، این نوع مونومرها در کاربردهای متداول استفاده نمی‌شوند. واردکردن لیگاند گزینش‌پذیر موجب افزایش قدرت تشخیص پلیمر نقش‌بستی یونی می‌شود. روش پیچیده‌تر و دارای کارایی بیشتر، جداکردن اولیه کمپلکس بین لیگاند عامل‌دار و یون انتخاب شده است. در ادامه، سنتز

حفره‌ها از شکل‌گیری خودبه‌خود برخی لیگاندها در اطراف یون‌های فلزی و سپس اتصال عرضی آن‌ها به‌دست می‌آیند. در نتیجه، حفره‌ها قابلیت مطابقت مناسب را با اندازه، بار و تعداد کوئوردینانس‌های یون پیدا می‌کنند [۲۱]. افزون بر این، شکل هندسی کمپلکس در تمام مراحل اتصال عرضی و شویح حفظ می‌شود و آن را برای نقش‌بستی یونی مناسب می‌سازد. بنابراین، استفاده از پلیمرهای نقش‌بستی یونی می‌تواند به عنوان روشی مؤثر در حذف فلزات مطرح شود [۲۲].

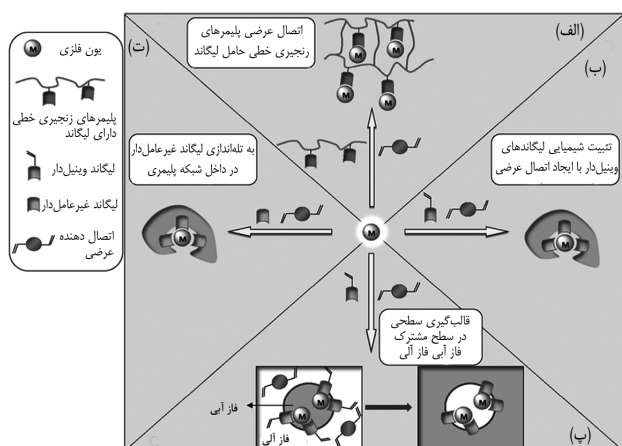
مهم‌ترین مرحله شکل‌گیری حفره‌ها در طول فرایند تهیه IIP، مرحله ایجاد اتصال عرضی است. هرچند، این مرحله می‌تواند در مجاورت مونومر عامل‌دار با یک لیگاند، لیگاند پلیمرناشونده یا با پلیمرهای خطی زنجیری انجام شود. Rao و همکاران [۲۳] سازوکارهای مختلف اتصال را به شکل زیر دسته‌بندی کرده‌اند:

- ایجاد اتصال عرضی پلیمرهای خطی حامل گروه‌های متصل‌شونده به فلز،
- تثبیت شیمیایی لیگاندهای وینیلی و واکنش با یون‌های فلزی به‌وسیله اتصال عرضی،
- نقش‌بندی سطحی با تماس‌دادن در سطح مشترک آبی و آلی و
- به‌تله‌اندازی لیگاند غیرعامل‌دار در درون شبکه پلیمر.

روش‌های سنتز پلیمرهای نقش‌بستی یونی

امروزه، پلیمرهای نقش‌بستی یونی در دو گروه قرار داده می‌شوند. در گروه اول یون‌های هدف می‌توانند بر اساس نقش کوئوردینانسی میان مونومرهای عامل‌دار-لیگاند و یون‌ها (به‌عنوان یون‌های الگو)، در نقش‌بست خود قرار گیرند. در گروه دیگر، یون‌ها به‌عنوان بخشی از مونومر عامل‌دار می‌توانند در نقش‌بست درشت‌مولکول‌ها (به‌ویژه درشت‌مولکول‌های زیستی) مشارکت کنند. این موضوع می‌تواند چالش درشت‌مولکول‌های نقش‌بستی را در سامانه‌های آبی حل کند. هر دو فرایند نقش‌بندی شبیه یکدیگر بوده و دارای سه مرحله پیش‌پلیمرشدن، پلیمرشدن و حذف هستند. در مرحله اول، سه روش سنتز کووالانسی، غیرکووالانسی و شبه‌کووالانسی وجود دارند که مبنای هر سه آن‌ها، مشابه تهیه پلیمرهای نقش‌بستی مولکولی است [۲۴].

برای تهیه پلیمرهای نقش‌بستی یونی، معمولاً از روش‌های پلیمرشدن عمومی شامل روش سل-ژل و پلیمرشدن رادیکال آزاد استفاده می‌شود که به‌ترتیب بر پایه سازوکارهای پلیمرشدن‌های مرحله‌ای و زنجیری قرار دارند. البته، پلیمرشدن توده‌ای روشی ساده و سریع برای تهیه پلیمرهای نقش‌بستی یونی است، اما در



شکل ۲- نمای کلی روش‌های سنتز پلیمرهای نقش‌بستی یونی [۱۸].

پلیمر نقش‌بستی یونی در دو مرحله تهیه کمپلکس و در پی آن کوپلیمر شدن به وسیله عامل ایجادکننده اتصال عرضی انجام می‌شود. مزیت این روش، کنترل ساختار و مقدار گونه‌هایی است که در پلیمر وارد می‌شوند. هنوز هم گاهی مونومرهای تجاری بدین منظور به کار می‌روند.

تله‌اندازی

همان‌طور که پیش‌تر شرح داده شد، روش تثبیت شیمیایی به لیگاندهای وینیل‌دار با ویژگی ذاتی اختصاصی بودن نیاز دارد. این لیگاندهای عامل‌دار تجاری نیستند و لازم است سنتز آن‌ها در آزمایشگاه با صرف زمان و مواد آزمایشگاهی انجام پذیرد. افزون بر این، لیگاندها ممکن است ساختارهای پیچیده‌ای داشته باشند. بنابراین، ورود عامل وینیل‌دار می‌تواند مشکل و گاه ناممکن باشد. در این حالت، لیگاند می‌تواند به همین شکل استفاده شود و در مدت تشکیل پلیمر در ماتریس آن به تله بیفتد (شکل ۲-ت). در این فرایند، لیگاند غیریونیلی به طور شیمیایی به ماتریس پلیمر متصل نمی‌شود. بنابراین باید تعیین شود، اولاً لیگاند به درستی در داخل چهارچوب پلیمر وارد شده و ثانیاً، طی فرایند شست‌وشوی نقش‌بستی یونی، از داخل پلیمر قالب یونی خارج نشده است. روش‌های تجزیه FTIR، میکروتجزیه و طیف‌نمایی پرتو X روی پلیمرهای نقش‌بستی یونی شسته شده و نشده استفاده شده‌اند تا این دو شرط اساسی تحت کنترل قرار گیرند [۲۵]. با مشاهده نتایج، به تله‌اندازی صحیح لیگاندها و یک‌پارچگی آن‌ها پس از فرایند شست‌وشو تأیید شد که این موضوع، پایداری حفره‌های ایجاد شده را اثبات می‌کند. وارد کردن لیگاند در کمپلکس سه‌تایی می‌تواند به شکل یک مرحله‌ای یا دو مرحله‌ای انجام شود. کمپلکس نیز، مانند روش تثبیت شیمیایی، می‌تواند در لحظه پیش از پلیمر شدن و در محل تهیه شود.

تهیه پلیمرهای نقش‌بستی یونی از زنجیرهای پلیمری خطی

اتصال عرضی پلیمرهای خطی حامل گروه‌های متصل‌شونده به فلز، قدیمی‌ترین فن تهیه پلیمرهای نقش‌بستی یونی است (شکل ۲-الف). اولین بار، Nishide و همکاران با هدف سنتز پلیمرهایی برای تشخیص یون‌های فلزات، پلی(۴-وینیل‌پیریدین) را با ۴-دی‌بروموبوتان در مجاورت یون‌های مس(II)، آهن(II)، کبالت(II)، روی(II)، نیکل(II) و جیوه(II) کوپلیمر کردند. امروزه این روش، بیشتر در کاتیون‌ها با استفاده از پلیمرهای زنجیری طبیعی، مانند سلولوز و کیتوسان استفاده می‌شود.

نقش‌بست سطحی

به‌طور عمده، پلیمرهای نقش‌بستی یونی به‌دست آمده از تثبیت شیمیایی یا به تله‌اندازی با روش‌های پلیمر شدن متداول توده‌ای، رسوبی و تعلیقی تهیه می‌شوند. اگرچه پلیمرهای نقش‌بستی یونی می‌توانند گزینش‌پذیری زیادی از خود نشان دهند، اما معمولاً از ظرفیت کم اتصال مجدد برخوردارند. این موضوع و انتقال جرم اندک، که خود موجب کاهش سینتیک اتصال می‌شود، در اثر دسترسی محدود به محل‌های اتصال در داخل شبکه پلیمر صلب هستند. افزون بر این، خطر مهم تراوش یون‌ها از پلیمر نقش‌بستی یونی در مدت استفاده به بیرون، به سبب حذف ناقص یون‌های آخر وجود دارد. برای حل این مشکلات، با ایجاد نقش‌بست روی سطح پلیمرها، نقش‌بست سطحی معرفی شده است (شکل ۲-پ). این روش به حذف کامل یون‌های فلزی، دسترسی بهتر به یون‌های مدنظر و مقاومت کم در برابر انتقال جرم منجر می‌شود.

نانوپلیمرهای نقش‌بستی یونی مغناطیسی

استفاده از پلیمرهای نقش‌بستی یونی به دلیل برخورداری از پایداری مکانیکی و شیمیایی، روش تهیه ساده و ارزان‌قیمت، از روش‌های کارآمد جذب و حذف یون‌های فلزات هستند. اما واکنش‌پذیری سطحی کم، از معایب بزرگ این پلیمرهاست. افزون بر این، جمع‌آوری و جداسازی IIPها، پس از جذب یون‌های فلزی کار بسیار دشواری است [۲۶]. در دهه‌های اخیر، نانوذرات ابرپارامغناطیس آهن اکسید، به سبب خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد، زیست‌سازگاری و به ویژه خواص مغناطیسی، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران در زمینه جداسازی و حذف آلاینده‌ها قرار گرفته‌اند. ویژگی‌هایی مانند قابلیت حمل وزن زیاد و سطح تماس بیشتر جامد-مایع، موجب شده است پژوهشگران از آن‌ها به عنوان حامل در تهیه ساختارهای هسته-پوسته استفاده کنند [۲۷]. بر مبنای دلایل اشاره شده، در تهیه نانوپلیمرهای نقش‌بستی یونی از نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید به عنوان هسته استفاده می‌شود. در مرحله بعد، پس از پوشش‌دهی سطح نانوذرات با سیلیکا یا سایر اصلاح‌کننده‌ها، پلیمر شدن و نقش‌بستی انجام می‌شود. با این کار، جداسازی یون‌های فلزات سنگین پس از جذب به وسیله IIP، به راحتی و با کمک آهن‌ربا امکان‌پذیر است.

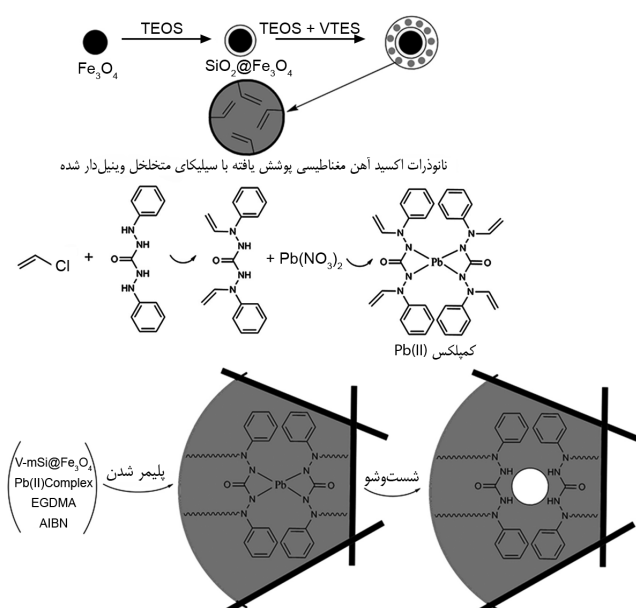
کاربرد نانوپلیمرهای نقش‌بستی یونی مغناطیسی در حذف فلزات سنگین

حذف یون‌های سرب (Pb)

سرب از مهم‌ترین فلزات آلاینده محیط زیست است که در آب،

نانوذرات Fe_3O_4 را به کار بردند. نتایج بررسی‌ها نشان داد، بهترین pH برای جذب یون‌های سرب به وسیله این جاذب ۷ است. همچنین، مخلوطی از HCl و تیواوره با غلظت‌های به ترتیب ۰/۱ و ۰/۱ mol/L بهترین محلول شویش یون‌های جذب شده است. بیشترین مقدار جذب، با استفاده از این پلیمر نقش‌بستی یونی $55/89 \text{ mg/g}$ به دست آمده است.

ابوفاضلی و همکاران [۲۶] نانوذرات پلیمر مغناطیسی نقش‌بستی یونی سیلیکا را با حفره‌های یکنواخت، برای حذف گزینشی و تعیین آسان و سریع مقدار Pb(II) در نمونه‌های غذایی سنتز کردند. آن‌ها پس از سنتز نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید، با افزودن TEOS و وینیل تری‌اتوکسی سیلان (VTES) نانوذرات را پوشش دادند. کامپوزیت مغناطیسی تهیه شده دارای گروه عاملی وینیل بود که به شکل $\text{v-mSi@Fe}_3\text{O}_4$ نشان داده می‌شود. سپس، کمپلکس Pb(II) و دی‌فنیل کربازید تهیه و با نانوذرات آهن اکسید پوشش‌یافته با سیلیکا وارد واکنش شد تا پلیمر مغناطیسی نقش‌بستی یونی سرب به دست آید (شکل ۴). با هدف بررسی اثر pH بر مقدار جذب یون‌های Pb(II) به وسیله MIIP، pH محلول به شکل متناوب تغییر داده شد تا بهترین pH به دست آید. نتایج نشان داد، نانوپلیمر مغناطیسی در $\text{pH}=7$ از بیشترین مقدار جذب برخوردار است. به منظور مطالعه مقدار گزینش‌پذیری جاذب مزبور، مقدار جذب یون‌های Na^+ ، K^+ ، Cs^{2+} ، Ca^{2+} ، Cd^{2+} ، Fe^{2+} ، Mn^{2+} ، Co^{2+} ، Zn^{2+} و Ni^{2+} را اندازه گرفتند. نتایج به دست آمده نشان



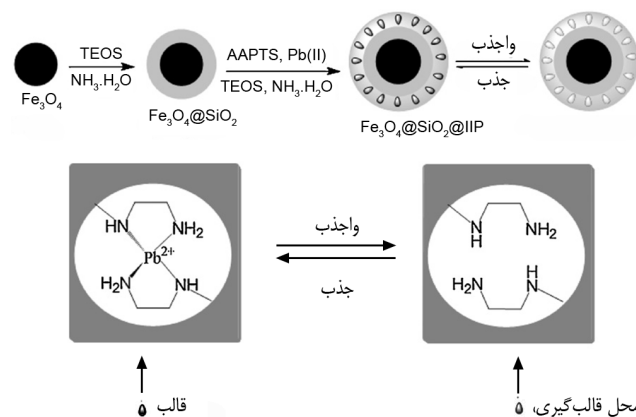
شکل ۴- تهیه نانوپلیمر مغناطیسی نقش‌بستی یونی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید، TEOS، VTES، دی‌فنیل کربازید، به منظور تشخیص و جذب یون‌های سرب [۲۶].

خاک و هوا یافت می‌شود و برای سلامت انسان بسیار مضر و خطرناک است. سرب به گروه SH- آنزیم‌ها متصل شده و به عنوان بازدارنده آن‌ها عمل می‌کند. این عنصر با سوخت‌وساز کلسیم تداخل ایجاد می‌کند و در استخوان‌ها ته‌نشین می‌شود. افزون بر این، سرب موجب ایجاد صدمه به کلیه‌ها، کبد، دستگاه تناسلی، مغز و دستگاه اعصاب مرکزی شده و حتی گاهی موجب مرگ می‌شود. باتوجه به کم‌بودن غلظت سرب در نمونه‌های محیطی، تعیین و تشخیص آن بسیار مشکل است [۲۸].

روش‌های متعددی برای تعیین مقدار و حذف Pb(II) وجود دارند که از میان آن‌ها استفاده از پلیمرهای نقش‌بستی یونی توجه زیادی را به خود جلب کرده است.

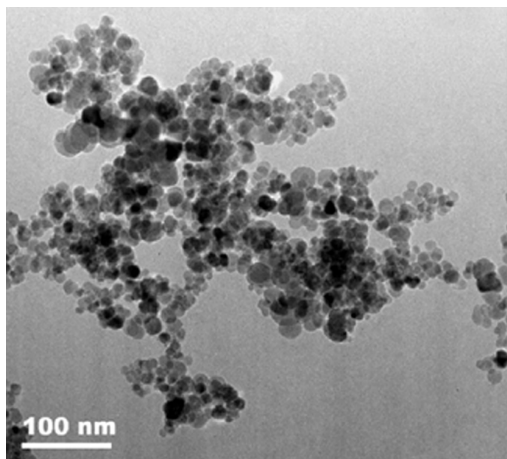
در سال ۲۰۱۱، Zhang و همکاران [۲۹] با استفاده از ۳- (۲-آمینواتیل‌آمینو) پروپیل تری‌متوکسی سیلان (AAPTS) به عنوان مونومر عامل‌دار، تترااتیل ارتوسیلیکات (TEOS) به عنوان اتصال‌دهنده عرضی، نانوذرات آهن اکسید مغناطیسی به عنوان هسته و یون‌های سرب (II) به عنوان نقش‌بست، پلیمر مغناطیسی نقش‌بستی یونی را برای جذب یون‌های سرب تهیه کردند (شکل ۳). بررسی‌ها نشان می‌دهد، پارامترهایی مانند pH، حلال شویش و حجم نمونه بر مقدار جذب در pH اثر می‌گذارند. بیشترین مقدار جذب سرب برای این پلیمر برابر $19/61 \text{ mg/g}$ به دست آمد. نتایج نشان می‌دهد، این جاذب با برخورداری از گزینش‌پذیری زیاد بیش از ۹۸٪ سرب را در نمونه‌های واقعی جذب می‌کند.

در سال ۲۰۱۳، سیار و همکاران [۳۰] پلیمرهای مغناطیسی نقش‌بستی یونی را برای جذب مقادیر جزئی یون‌های Pb(II) از محیط تهیه و استفاده کردند. در این پژوهش آن‌ها ۴- (وینیل‌آمینو) پیریدین-۲،۶-دی‌کربوکسیلیک اسید (VPyDC) پوشش‌یافته روی

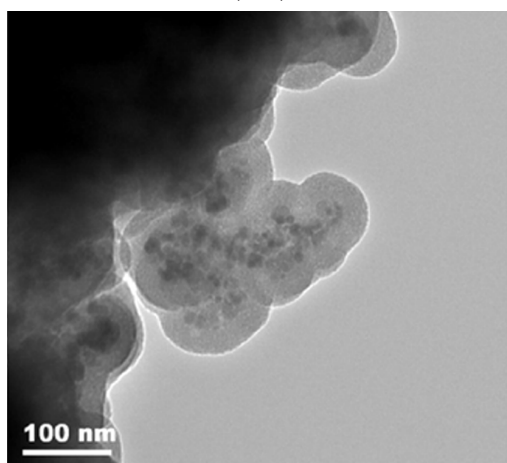


شکل ۳- نمای تهیه پلیمر مغناطیسی نقش‌بستی یونی سرب (II) با استفاده از AAPTS به عنوان مونومر و TEOS به عنوان عامل ایجاد اتصال عرضی [۲۹].

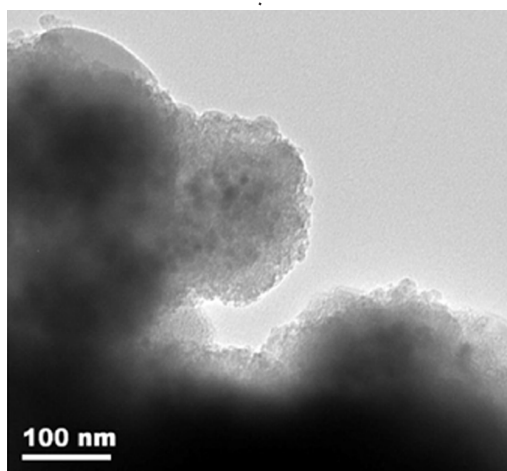
راه دود سیگار، خوردن و نوشیدن غذاها و آب آلوده در بافت‌های زنده تجمع یابد. این فلز به‌عنوان عامل ایجادکننده سرطان و اختلال در کلیه‌ها، استخوان‌ها و اندام‌های تناسلی انسان شناخته شده است. کادمیم برخلاف سایر فلزات سنگین، مانند مس و



(الف)



(ب)



(پ)

شکل ۵- تصویر TEM: (الف) نانوذرات آهن اکسید، (ب) $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SiO_2 و (پ) $\text{IIP@Fe}_3\text{O}_4@$ SiO_2 [۳۱].

داد، باتوجه به گزینش‌پذیری زیاد MIIP تهیه شده برای یون‌های سرب، می‌توان از آن برای جذب این یون‌ها در مجاورت سایر یون‌ها، به‌ویژه یون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی استفاده کرد. بیشترین مقدار جذب یون‌های سرب با استفاده از این نوع پلیمر مغناطیسی نقش‌بستی یونی $68/1 \text{ mg/g}$ به‌دست آمد. برای جداکردن یون‌های سرب جذب شده از پلیمر و استفاده مجدد از جاذب، اسیدهای HCl ، HNO_3 ، HClO_4 و H_2SO_4 با غلظت‌های متفاوت استفاده شدند. نتایج نشان داد، 2 mL محلول HCl با غلظت 3 mol/L بهترین شوینده برای واجد یون‌های سرب است.

Guo و همکاران [۳۱] از پلیمر مغناطیسی نقش‌بستی یونی بر مبنای فرایند سل-ژل و گروه عاملی -SH برای جذب یون‌های سرب (II) استفاده کردند. مونومر و عامل ایجاد اتصال عرضی به‌ترتیب ۳-مرکاپتوپروپیل تری‌متوکسی سیلان و TEOS بودند. برای تهیه این IIP، نانوذرات آهن اکسید با پوشش SiO_2 سنتز و با استفاده از مونومر مدنظر پلیمر شد. به‌منظور بررسی ساختار سطحی پلیمر مغناطیسی نقش‌بستی یونی تهیه شده، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) کمک گرفته شد. شکل ۵-الف تصویر TEM نانوذرات آهن اکسید را با اندازه یکنواخت و قطر تقریبی 40 nm نشان می‌دهد. در شکل ۵-ب تصویر نانوذرات آهن اکسید پوشش یافته با SiO_2 دیده می‌شود که سطح کاملاً صاف دارند. شکل ۵-پ نیز تصویر TEM پلیمر $\text{IIP@Fe}_3\text{O}_4@$ SiO_2 را نشان می‌دهد که دارای سطح زبر است. این موضوع، نشانگر ایجاد حفره‌های نقش‌بستی یونی بر سطح نانوذرات است که برای جذب و حذف یون‌های Pb(II) استفاده می‌شوند.

نتایج جذب با استفاده از این پلیمر نقش‌بست یونی مغناطیسی بیشترین مقدار جذب را $32/58 \text{ mg/g}$ نشان داد که بسیار بیشتر از جذب همان پلیمر مغناطیسی غیرنقش‌بستی (magnetic nonimprinted polymer, MNIP) $16/50 \text{ mg/g}$ است. همچنین، بررسی‌ها نشان داد، pH محلول نیز بر مقدار جذب اثر می‌گذارد.

خلاصه‌ای از سایر کارهای انجام شده، در زمینه حذف یون‌های سرب از محلول‌های آبی با کمک نانوپلیمرهای نقش‌بستی یونی مغناطیسی، در جدول ۱ آمده است.

حذف یون‌های کادمیم

کادمیم فلزی نرم و سفید مایل به آبی و از نظر شیمیایی شبیه دو عنصر پایدار جیوه و روی در گروه ۱۲ است. این فلز براساس اعلام سازمان حفاظت از محیط زیست ایالات متحده، از سمی‌ترین عناصر است. کادمیم حتی در غلظت‌های کم نیز سمی است و می‌تواند از

جدول ۱- خلاصه‌ای از کارهای انجام شده در زمینه حذف یون‌های سرب با کمک پلیمرهای مغناطیسی نقش‌بستی یونی.

نام جاذب	مونومر	عامل ایجاد اتصال عرضی	pH	بیشترین مقدار جذب	مرجع
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-IIP}$	اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات	اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات	۵	۲۴/۸۷ mg/L	۳۲
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-IIP}$	متاکریلیک اسید	اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات	۷	۵۱/۸ mg/g	۳۳
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-IIP}$	متاکریلیک اسید و سالیسیل آلدوکسیم	اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات	۶	۸۱/۸۳ mg/g	۳۴
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-IIP}$	۴-وینیل پیریدین	اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات	۶	۴۸/۱ mg/g	۳۵

عرضی، پلیمر مغناطیسی نقش‌بستی یونی به‌دست آمد (شکل ۶). نتایج بررسی اثر pH نشان داد، بهترین pH برای جذب، ۷ است. در pHهای کمتر از این مقدار پروتون‌دار شدن گروه‌های عاملی کمپلکس‌کننده موجب کاهش جذب می‌شود. در pHهای بیشتر از مقدار یادشده نیز یون‌های کادمیم به‌شکل $\text{Cd}(\text{OH})_2$ رسوب می‌کنند. این موضوع موجب کاهش جذب یون‌های کادمیم می‌شود. بهترین شونده یون‌های کادمیم جذب شده، ۴ mL محلول HCl با غلظت ۲ mol/L است. همچنین، مقایسه مقدار جذب سایر یون‌ها با یون کادمیم نشان داد، این پلیمر مغناطیسی نقش‌بست یونی گزینش‌پذیری زیادی برای یون کادمیم دارد.

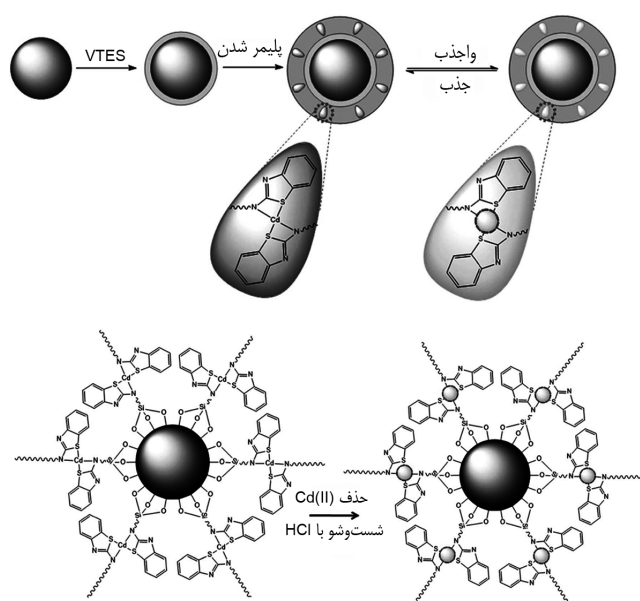
حذف یون‌های نیکل

نیکل از عناصر فلزی است که پژوهشگران به چگونگی حذف آن از محیط زیست توجه زیادی دارند. نیکل بسیار سمی است و قرارگرفتن طولانی‌مدت در برابر این فلز و ترکیبات آن، موجب بروز

روی، از عناصر لازم و ضروری برای سلامت انسان نیست. بیشترین مقدار مجاز وجود این یون در آب شیرین کمتر از ۱ $\mu\text{g/L}$ است، درحالی‌که این مقدار برای آب آشامیدنی برابر ۱۰ $\mu\text{g/L}$ است [۳۶]. Candan و همکاران در سال ۲۰۰۹ از MIIP، برای حذف یون‌های $\text{Cd}(\text{II})$ از پلاسمای خون انسان استفاده کردند. بدین منظور، ابتدا پلیمر N-متاکریلویل-(L)-سیستئین متیل استر (MAC) سنتز شد. سپس، کمپلکس MAC- $\text{Cd}(\text{II})$ تهیه و با هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA) و نانوذرات آهن اکسید مخلوط شد تا پلیمر مغناطیسی نقش‌بستی یونی mPHEMAC- $\text{Cd}(\text{II})$ به‌دست آید. سطح مخصوص حفره‌های ایجاد شده به‌طور متوسط ۲۴/۷ m^2/g بود. با افزایش سرعت شار از ۰/۵۰ mL/min تا ۳/۰ mL/min، مقدار جذب یون‌ها از ۴۸/۸ $\mu\text{mol/g}$ تا ۲۰/۰ $\mu\text{mol/g}$ تغییر کرد. همچنین، نتایج بررسی جذب در مجاورت یون‌های روی، سرب و کادمیم نشان داد، پلیمر نقش‌بستی یونی مغناطیسی تهیه شده گزینش‌پذیری بسیار زیادی برای یون‌های کادمیم دارد.

Chen و همکاران [۳۷] کامپوزیت نقش‌بستی یونی مغناطیسی تیواوره اصلاح شده با کیتوسان- TiO_2 را با هدف جذب کادمیم استفاده کردند. نتایج به‌دست آمده نشان داد، pH مناسب برای جذب بهتر کادمیم بین ۶ و ۷ و بیشترین مقدار جذب این فلز ۲۵۶/۴۱ mg/g است.

در سال ۲۰۱۵، پنجعلی و همکاران [۳۸] با استفاده از MIIP، مقدار یون‌های کادمیم را در ادرار انسان تعیین کردند. در این پژوهش، نانوذرات آهن اکسید پس از سنتز در حلال تولوئن با ۳-وینیل تری‌اتوکسی سیلان، وینیل‌دار شدند. سپس لیگاند وینیل‌دار، با کمک واکنش ۲-آمینوبنزوتیازول و ۳-کلرو-۱-پروپان در حلال تری‌اتیل‌آمین و متانول (۱:۴ v/v) تهیه شد. در مرحله آخر، با مخلوط کردن نانوذرات آهن اکسید عامل‌دار شده با کمپلکس و افزودن آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) به‌عنوان آغازگر و اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات (EGDMA) به‌عنوان عامل ایجاد اتصال



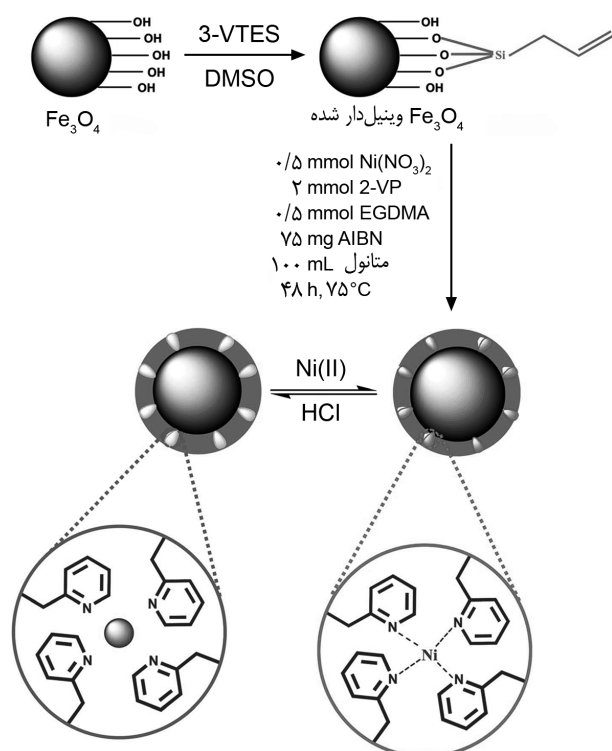
شکل ۶- نمای تهیه IIP کادمیم (II) [۳۸].

مقدار جذب آن‌ها به ترتیب ۵۰ و ۲۴ mg/g است. شویش یون‌های نیکل (II) جذب شده با استفاده از اسیدهای HCl، HNO₃ و H₂SO₄ انجام شد تا از میان آن‌ها بهترین شوینده انتخاب شود. بررسی‌ها تأیید کرد، HCl شوینده مناسب‌تری است. بررسی گزینش‌پذیری MIIP برای یون‌های نیکل همراه با سایر یون‌های فلزی نشان داد، این پلیمر از قابلیت جذب یون‌های نیکل، حتی در کنار سایر یون‌ها برخوردار است و گزینش‌پذیری بسیار زیادی برای یون نیکل دارد. همچنین مشاهده شد، دست‌کم ۱۵ بار استفاده مجدد از این پلیمر امکان‌پذیر است.

Chen و همکاران [۴۲] در سال ۲۰۱۶ از نانوکامپوزیت مغناطیسی کیتوسان برای تشخیص و جذب مقادیر ناچیز یون‌های نیکل (II) استفاده کردند که کمترین حد آن ۰/۰۶ μg/L به‌دست آمد. بهترین pH برای این جاذب مغناطیسی ۷ و بهترین شوینده برای یون‌های جذب شده، محلول EDTA است. بررسی‌ها نشان داد، این جاذب مغناطیسی قابلیت جذب یون‌های نیکل با غلظت بسیار کم یعنی ۰/۲ μg/L را دارد.

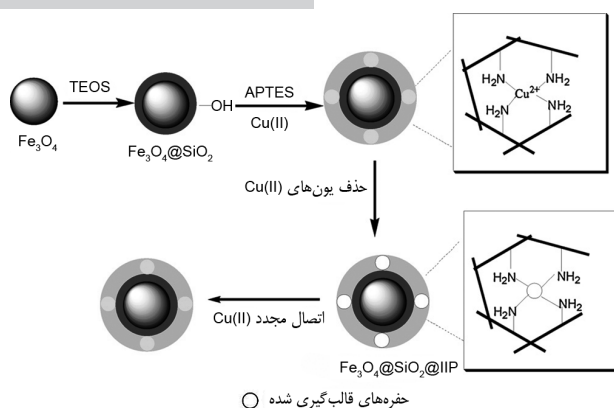
حذف یون‌های مس

مس از معروف‌ترین عناصر سمی است که می‌تواند به کبد و کلیه‌ها



شکل ۷- نمای تهیه پلیمر مغناطیسی نقش‌بست یونی نیکل (II) با نانوذرات آهن اکسید وینیل‌دار شده، 2-VP، EGDMA و AIBN [۴۱].

سرطان، آسیب به ریه‌ها و اثرگذاری روی پوست می‌شود [۳۹]. روش‌های متعددی برای حذف یون‌های نیکل از محیط زیست به‌کار برده شده است که از جمله آن‌ها می‌توان به پلیمرهای نقش‌بست یونی اشاره کرد. Zhang و همکاران [۴۰] در سال ۲۰۱۵، کامپوزیت مغناطیسی نقش‌بستی یونی کیتوسان-پلی(وینیل الکل) یا CTS/PVA را سنتز کردند و به‌منظور حذف انتخابی نیکل (II) به‌کار بردند. محلول کیتوسان-استات از انحلال پودر کیتوسان در استیک اسید تهیه شد. سپس به این محلول PVA افزوده شد تا CTS/PVA به‌دست آید. در ادامه، پودر Fe₃O₄ و محلول نیکل نیترات به مخلوط اضافه و فراصوت‌دهی شد تا ژل مغناطیسی CTS/PVA/Ni(II) ایجاد شود. پس از شویش یون‌های نیکل از این کامپوزیت، پلیمر مغناطیسی نقش‌بست یونی m-CTS/PVA/Ni(II) به‌دست می‌آید. با بررسی نتایج حاصل با استفاده از پلیمر سنتز شده در این پژوهش مشاهده شد، افزایش غلظت کیتوسان در تهیه پلیمر مغناطیسی نقش‌بست یونی، مقدار جذب پلیمر را افزایش می‌دهد. همچنین، در اثر افزایش pH، مقدار جذب ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. افزایش مقدار جذب تا pH=۵ به‌دلیل وجود رقابت میان یون‌های فلزی و پروتون است. کاهش مقدار جذب مشاهده شده نیز به‌سبب آبکافت یون‌های نیکل (II) به نیکل (II) هیدروکسید در pH‌های بیش از ۶ است. همچنین، بررسی مقدار جذب همراه با سایر یون‌ها نشان‌دهنده گزینش‌پذیری بسیار زیاد m-CTS/PVA/Ni(II) برای یون‌های Ni(II) است. محلول EDTA به‌عنوان شوینده یون‌های نیکل جذب شده به کار رفت زیرا استفاده از آن در خاصیت مغناطیسی m-CTS/PVA/Ni(II) تغییری ایجاد نمی‌کند و قابلیت کاربرد این ترکیب را برای بیش از ۱۰ بار امکان‌پذیر می‌سازد. اصغری‌نژاد و همکاران [۴۱] نیز در سال ۲۰۱۵ MIIP را برای جذب مقادیر جزئی یون‌های نیکل سنتز و بررسی کردند. بدین منظور، آن‌ها ابتدا نانوذرات آهن اکسید مغناطیسی را تهیه کرده و با کمک ۳-وینیل تری اتوکسی سیلان، وینیل‌دار کردند. سپس Ni(NO₃)₂ حل شده در متانول و پس از آن ۲-وینیل پیریدین (2-VP) را به‌ترتیب به‌عنوان مونومر عامل‌دار و لیگاند، به مواد یاد شده، افزودند. نانوذرات آهن اکسید وینیل‌دار شده پس از انحلال در متانول به مخلوط اضافه شد. در نهایت، AIBN و EGDMA به‌ترتیب به‌عنوان آغازگر و عامل اتصال‌دهنده عرضی به مخلوط افزوده شدند تا پلیمر مغناطیسی نقش‌بست یونی به‌دست آید. در نهایت، شویش یون‌های نیکل (II) با کمک HCl انجام شد (شکل ۷). بررسی مقدار جذب MIIP و مقایسه آن با MNIP نشان داد،



شکل ۸- نمای تهیه پلیمر مغناطیسی نقش‌بستی یونی برای Cu(II) [۴۵].

آن برای جداسازی Cu(II) از داروی گیاهی (herbal medicine) استفاده کردند. براساس نتایج، بیشترین مقدار جذب $42/2 \text{ mg/g}$ بوده و ضریب گزینش‌پذیری Cu(II)/Zn(II) و Cu(II)/Pb(II) به ترتیب $38/5$ و $34/5$ به دست آمد. همچنین مشخص شد، پلیمر c-MMWCNTs-SiO₂-IIP برای جداسازی یون‌های Cu(II) از داروی گیاهی کارایی خوبی دارد و می‌تواند بیش از ۹۵/۶٪ یون‌ها را جذب کند.

Liu و همکاران [۴۷] با استفاده از روش پلیمرشدن انتقال زنجیر افزایشی- قطعه‌ای برگشت‌پذیر (reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization, RAFT) مغناطیسی نقش‌بستی یونی (IIP-RAFT) را برای حذف یون‌های مس (II) تهیه کردند و کارایی آن را با پلیمری که با شیوه پلیمرشدن سنتی رادیکال آزاد (traditional free-radical polymerization, IIP-TP) تهیه شده بود و پلیمر نقش‌بست نشده (NIP) مقایسه کردند (شکل ۹).

همان طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، MIIP تهیه شده به شیوه RAFT بیشترین مقدار جذب را دارد، زیرا در پلیمرهای نقش‌بستی محل‌های اتصال زیادی در اختیار یون‌ها قرار دارد. افزون بر این، در پلیمرشدن RAFT به دلیل کنترل‌پذیری پلیمرشدن، محل‌های اتصال همگن در سطح پلیمر ایجاد می‌شوند. این موضوع موجب افزایش مقدار جذب IIP-RAFT نسبت به IIP-TP می‌شود.

حذف یون‌های جیوه

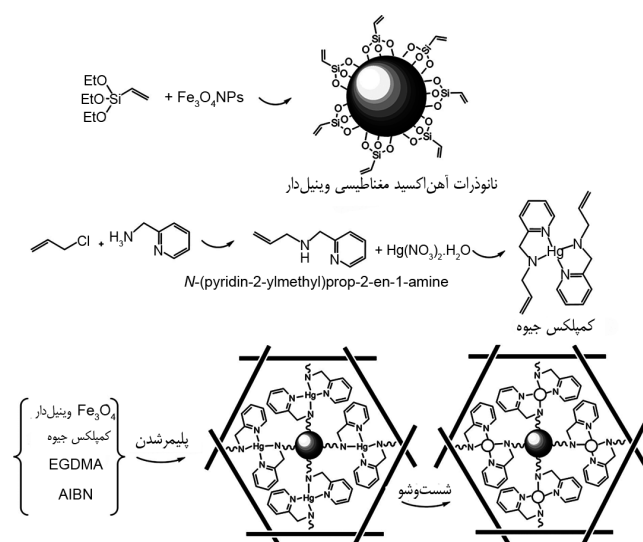
جیوه به سبب فراربت زیاد و انحلال‌پذیری نسبی در آب و بافت‌های زنده از عناصر مهم، اما سمی در محیط زیست است [۴۸]. ثابت شده است، مقدار سمیت جیوه به حالت‌های شیمیایی آن ارتباط دارد. به دلیل چربی دوستی ترکیبات آلی جیوه، به ویژه متیل جیوه (MeHg)،

صدمه زده و موجب افزایش فشار خون و تنفس سریع شود [۴۳]. یون‌های مس اغلب از راه پساب‌های صنایع سنتز مواد آلی، آب‌کاری فلزات و متالورژی وارد محیط زیست می‌شوند. مطالعه چگونگی بازیافت Cu(II) از محلول‌های دارای چند نوع فلز، از زمینه‌های مورد علاقه پژوهشگران است. Ren و همکاران در سال ۲۰۰۸ با استفاده از کیتوسان و نانوذرات آهن اکسید و یون‌های مس (II)، پلیمر مغناطیسی نقش‌بست یونی مس (II) یا Cu(II)MIIP را تهیه کرده و برای حذف یون‌های مس به کار بردند. نتایج بررسی‌ها بیشترین مقدار جذب را برای Cu(II)MIIP و MNIP به ترتیب $44/78 \text{ mg/g}$ و $71/36$ نشان داد. همچنین مشخص شد، $\text{pH}=5/5$ مناسب‌ترین مقدار به منظور جذب یون‌های Cu(II) است. مقایسه مقدار جذب سایر یون‌ها همراه با مس نشان داد، ترتیب جذب یون‌ها به شکل $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$ است. Zhan و همکاران [۴۴] نیز پلیمر مغناطیسی نقش‌بستی یونی را با استفاده از نانوذرات آهن اکسید مغناطیسی و ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان تهیه کرده و برای جذب یون‌های Cu(II) به کار بردند.

در سال ۲۰۱۱، Luo و همکاران [۴۵] پلیمر مغناطیسی نقش‌بستی یونی جدیدی را با استفاده از فن ایجاد نقش‌بست سطحی و سل-ژل برای جذب و جداسازی یون‌های Cu(II) تهیه کردند. برای این کار، ابتدا نانوذرات Fe₃O₄ تهیه شد و با استفاده از TEOS لایه SiO₂ روی آن پوشش یافت. در مرحله بعد، اختلاط CuCl₂ با ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) انجام و سپس Fe₃O₄@SiO₂ به مخلوط به دست آمده افزوده شد. در نهایت، شویش یون‌های مس با هیدروکلریک اسید ۲M انجام و پلیمر مغناطیسی نقش‌بست یونی تهیه شد (شکل ۸).

پلیمر جاذب به دست آمده نسبت به نمونه مغناطیسی نقش‌بست یونی نشده ظرفیت جذب بسیار بیشتری نشان داد (به ترتیب $24/2$ و $5/2 \text{ mg/g}$). براساس نتایج، فرایند جذب با کمک این جاذب از سازوکار شبه درجه دوم پیروی کرده و از سرعت جذب اولیه $132/48 \text{ mg/gmin}$ برای Cu(II)MIIP و $2/41 \text{ mg/g min}$ برای MNIP برخوردار است. ضریب گزینش‌پذیری Cu(II)-MIIP نیز برای Cu(II)/Ni(II) و Cu(II)/Zn(II) به ترتیب $94/84$ و $133/92$ بوده است [۴۵].

He و همکاران [۴۶] در سال ۲۰۱۴ با استفاده از نانوذرات آهن اکسید پوشش یافته با کیتوسان (CNTs/Fe₃O₄) به عنوان هسته، ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) به عنوان مونومر عامل دار، TEOS به عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی و Cu(II) به عنوان یون نقش‌بست، پلیمر مغناطیسی نقش‌بستی یونی را تهیه کرده و از

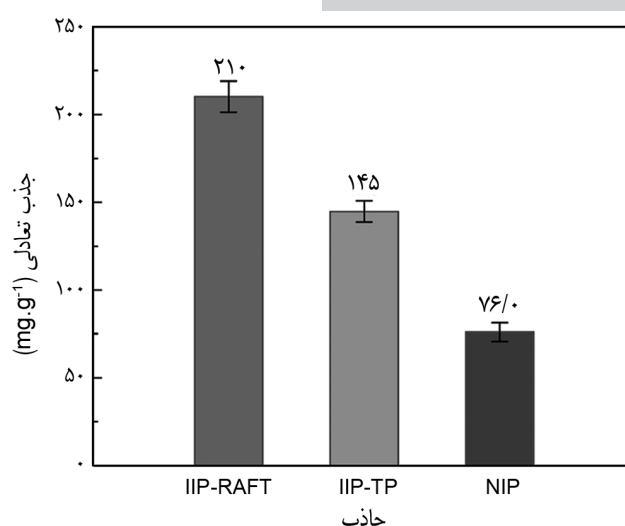


شکل ۱۰- نمای تهیه پلیمر مغناطیسی نقش‌بستی یونی $Hg(II)$ [۴۹].

پوششی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد (شکل ۱۱). نتایج نشان می‌دهد، همه نانوذرات آهن اکسید کروی شکل و دارای سطح صاف و صیقلی هستند (شکل‌های ۱۱-الف و ۱۱-ب). اما، نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ -IIP (MIIP) سطح زبر و ناهموار دارند (شکل ۱۱-پ). این موضوع، به سبب حفره‌های ایجاد شده پس از نقش‌بست رخ می‌دهد.

به منظور بررسی یکنواختی و توزیع اندازه نانوذرات از تصاویر TEM استفاده شده است. نتیجه آنکه، نانوذرات آهن اکسید یکنواختی مناسبی را نشان دادند و دارای اندازه $9-13\text{ nm}$ بودند (شکل ۱۱-ت). میانگین اندازه نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ نشان داده شده در شکل ۱۱-ث، $54/5\text{ nm}$ است که به سبب تجمع ضعیف نانوذرات آهن اکسید، به هم پیوستگی مشهودی رخ نداده است. پلیمر نقش‌بستی یونی تعداد زنجیر مشخصی دارد که چگونگی پراکندگی نانوذرات را در داخل پلیمر تغییر می‌دهد (شکل ۱۱-ج).

با بررسی نتایج، مناسب‌ترین pH برای جذب یون‌های جیوه با استفاده از $Fe_3O_4@SiO_2$ -IIP (MIIP) مقدار ۶ به دست آمد و بیشترین مقدار جذب این کامپوزیت برابر $73/3\text{ mg/g}$ است. این مقدار بسیار بیشتر از جذب کامپوزیت نقش‌بست نشده ($39/5\text{ mg/g}$) است. ضریب گزینش‌پذیری این کامپوزیت برای $Hg(II)/Co(II)$ $Hg(II)/Ni(II)$ ، $Hg(II)/Cu(II)$ و $Hg(II)/Cd(II)$ به ترتیب برابر 623 ، 355 و 155 به دست آمد. در بررسی امکان استفاده مجدد از نانوکامپوزیت یاد شده، پس از ۶ بار استفاده، تنها $10/4\%$ کاهش کارایی مشاهده شده است. نتیجه آنکه، کامپوزیت تهیه شده از پایداری زیادی برخوردار است.

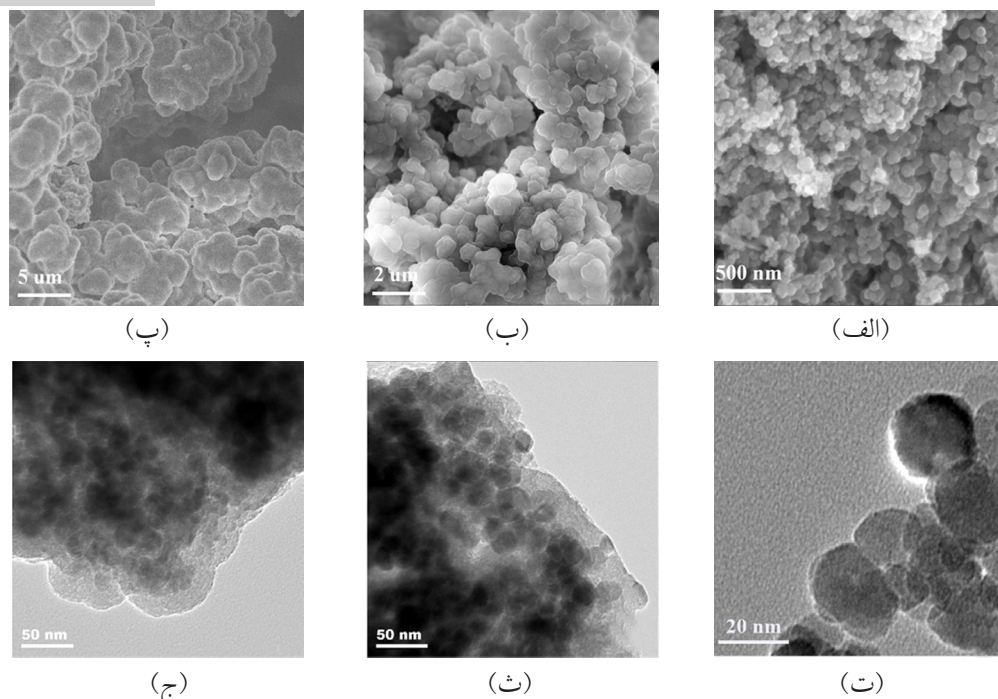


شکل ۹- مقایسه مقدار جاذب IIP-RAFT با IIP-TP و NIP برای یون‌های مس (II) [۴۷].

این ترکیبات نسبت به $Hg(II)$ سمی‌ترند. جیوه آسیب‌های زیادی به اندام‌های مختلف بدن وارد می‌کند که از آن جمله می‌توان به آسیب‌های کلیوی، عصبی، فلج‌شدن، اختلالات کروموزومی و نقایص مادرزادی اشاره کرد [۴۹]. بنابراین، تشخیص و حذف این عنصر در نمونه‌های زیست‌محیطی موضوع بسیار مهم و ضروری است.

نجفی و همکاران [۴۹] MIIP را با استفاده از N-(پیریدین-۲-یل متیل) اتن آمین (V-Pic) پوشش‌یافته روی نانوذرات آهن اکسید، تهیه کردند. سپس به آزمایش و بررسی آن‌ها، برای جذب یون‌های $Hg(II)$ پرداختند. برای تهیه این پلیمر، ابتدا نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید با تری‌اتوکسی سیلان و ۳-وینیل تری‌اتوکسی سیلان، وینیل‌دار شد. در مرحله بعد، $Hg(V-Pics)_2.2NO_3$ و نانوذرات آهن اکسید وینیل‌دار شده را همراه با اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات در متانول حل کرده و سپس آغازگر AIBN به آن افزوده شد. کامپوزیت به دست آمده با EDTA و HCl شست‌وشو داده شد تا یون‌های جیوه خارج شده و نقش‌بست مدنظر ایجاد شود (شکل ۱۰). بررسی اثر pH بر مقدار جذب این جاذب نشان داد، بهترین pH بین ۸ تا ۹ است. حد تشخیص یون‌های جیوه به وسیله این جاذب $0/03\text{ ng/mL}$ به دست آمد.

به تازگی، Zhang و همکاران [۵۰] پلیمر مغناطیسی نقش‌بستی یونی جدیدی را برای حذف گزینشی یون‌های $Hg(II)$ استفاده کردند. بدین منظور، آن‌ها پس از تهیه نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید و پوشش‌دهی آن با SiO_2 ، پلیمرشدن را با استفاده از مونومر آلیل تیواوره (ATU) انجام دادند. برای بررسی ساختار سطحی نانوپلیمر مغناطیسی نقش‌بستی یونی از میکروسکوپ الکترونی



شکل ۱۱- تصاویر SEM و TEM: (الف و ت) نانوذرات Fe_3O_4 ، (ب و ث) $Fe_3O_4@SiO_2$ و (پ و ج) MIIP [۵۰].

حذف یونهای کروم

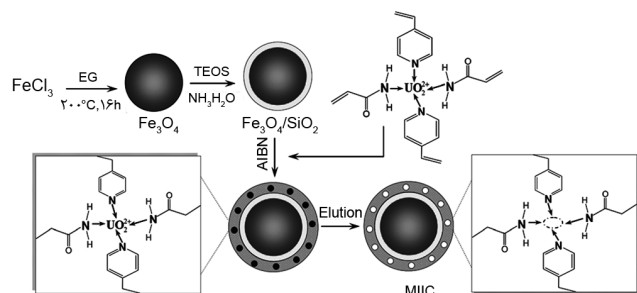
آلودگیهای کروم بهطور معمول به دو شکل اکسید پایدار و محلول $Cr(II)$ و $Cr(VI)$ است. مقدار جزئی و نامحلول در آب ترکیبات $Cr(III)$ برای سلامتی انسان مضر نیستند، درحالی که $Cr(VI)$ بسیار سمی و سرطانزا [۵۱] و حدود ۱۰۰-۱۰۰۰ برابر سمی تر از $Cr(III)$ است [۵۲].

Tavengwa و همکاران [۵۳] از پلی (۴-وینیل پیریدین) مغناطیسی چهارتایی N-پروپیل برای استخراج یونهای $Cr(VI)$ از محلولهای آبی استفاده کردند. برای این کار، ابتدا نانوذرات آهن اکسید مغناطیسی، با به کار بردن نمکهای آهن (II) و (III) تهیه شدند. این نانوذرات با γ -متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (γ -MPS) پوشش دهی شدند. در مرحله بعد، با مخلوط کردن این نانوذرات و ۴-وینیل پیریدین، پلیمر مغناطیسی پلی (۴-وینیل پیریدین) سنتز شد و با بازروانی آن در دی متیل فرمامید (DMF) با کمی بیش از مقدار استوکیومتری، ۱-برمو پروپان، پلی (n-پروپیل-۴-وینیل پیریدینیوم) برمید مغناطیسی به دست آمد. در نهایت، پلیمر مغناطیسی تهیه شده همراه با سدیم دی کرومات در DMF حل شد تا پلیمر مغناطیسی دارای یونهای کروم ($Cr(VI)$) ایجاد شود. با شوی این پلیمر به وسیله HCl، یونهای $Cr(VI)$ از پلیمر جدا شد تا در نهایت، پلیمر مغناطیسی نقش بستی یونی مخصوص کروم ($Cr(VI)$) به دست آید. بررسی عوامل مؤثر بر مقدار جذب نشان داد، مناسب ترین pH

برای جذب به وسیله این پلیمر مغناطیسی ۴ بوده و در مقایسه با MNIP جذب بهتری دارد، به گونه ای که بیشترین مقدار جذب هر کدام به ترتیب ۶/۲۰ و ۱/۸۷ mg/g است. بررسی ها نشان داد، این پلیمر مغناطیسی قالب یونی از گزینش پذیری زیاد برای یونهای کروم ($Cr(VI)$) برخوردار است و قابلیت چند بار استفاده را دارد. کریمی و همکاران [۵۴] در سال ۲۰۱۶ بر پایه همین روش، جذب پلیمری را برای تغلیظ، تعیین و حذف یونهای کروم سنتز کردند. آن ها از ۹-فنیل-۷،۳،۲-تری هیدروکسی-۶-فلوئورن برای کی لیت شدن با یونهای کروم در pH=۵ استفاده کرده و آن را با نانوذرات مغناطیسی پوشش یافته با مایع یونی ۱-هگزادسیل-۳-متیل ایمیدازولیوم برمید استخراج کردند. کروم جذب شده کل روی جذب MIIP از اکسایش $Cr(III)$ به $Cr(VI)$ با استفاده از $KMnO_4$ و محاسبه مقدار $Cr(VI)$ به دست می آید. حد تعیین $Cr(VI)$ برابر با $0.003 \mu g/L$ است [۵۴].

حذف یونهای اورانیم

اورانیم عنصری رادیواکتیو است که تقریباً با همه عناصر غیر فلزی واکنش می دهد. انتشار اورانیم از فعالیت های هسته ای و در ادامه، ورود آن به آب های زیر زمینی و سطحی از نگرانی های مهم جهانی است. قرار گرفتن در برابر این عنصر به کلیه ها و کبد آسیب می زند و حتی موجب مرگ می شود [۵۵]. صادقی و همکاران [۵۶] در سال



شکل ۱۲- نمای تهیه کامپوزیت سه‌تایی برای تغلیظ و حذف یون‌های اورانیم [۵۷].

برای اورانیم تهیه و به بررسی خواص اتصال و کاربرد آن‌ها در پاک‌سازی پساب‌ها اقدام کردند. نتایج نشان داد، پارامترهای pH، مقدار پلیمر مغناطیسی نقش‌بستی یونی، دما، مدت زمان جذب و غلظت اولیه U(VI) بر مقدار جذب اثرگذارند.

نتیجه‌گیری

آلودگی ناشی از یون‌های فلزات سنگین از مشکلات اساسی زیست‌محیطی بوده و حذف آن‌ها از چالش‌های مهم در زمینه تصفیه و فراوری پساب‌های صنعتی است. جداسازی مغناطیسی به دلیل استفاده از میدان مغناطیسی بیرونی، از روش‌های سریع و کارآمد در زمینه حذف این یون‌های سنگین از آب‌هاست. بدین منظور، نانوذرات مغناطیسی معمولاً با گروهی از پلیمرهای دارای گروه‌های عاملی کمپلکس‌کننده یون‌های فلزی پوشش داده می‌شوند تا برای جداسازی و حذف یون‌ها به کار گرفته شوند. استفاده از فنون پلیمرهای نقش‌بست یونی در سطح نانوذرات مغناطیسی موجب افزایش گزینش‌پذیری نانوذرات در حذف یون‌های فلزی می‌شود. با در نظر گرفتن قابلیت تولید نانوذرات مغناطیسی در مقیاس بزرگ‌تر و ارزان‌تر و تجاری‌بودن مونومرهای لازم برای تولید پلیمرهای نقش‌بست یونی، این روش به عنوان یکی از مهم‌ترین روش‌های جداسازی با قابلیت اعمال در مقیاس صنعتی، برای حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب‌ها مطرح می‌شود.

مراجع

- Jo O.W., Levels of Heavy Metals in Commonly Consumed Ceremonial Fruits in Nigeria and Their Associated Health Im-

۲۰۱۲ از پلیمرهای مغناطیسی نقش‌بستی یونی برای جذب یون‌های اورانیل (UO_2^{2+}) استفاده کردند. در این پژوهش، آن‌ها نانوذرات آهن اکسید پوشش‌یافته با سیلیکا را، که به عنوان هسته مغناطیسی استفاده شده بود، با ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APS) پلیمر کرده و نقش‌بست یونی را با یون‌های اورانیم ایجاد کردند. نتایج به دست آمده از این پژوهش نشان داد، این پلیمر مغناطیسی نقش‌بستی یونی در pH=۴ کارایی مناسبی برای جذب مقادیر بسیار جزئی یون‌های اورانیم از محلول دارد [۵۶]. Zhou و همکاران [۵۵] از رزین‌های کیتوسان مغناطیسی نقش‌بستی یونی اورانیم (VI) برای جذب و جداسازی یون‌های اورانیم استفاده کردند. در این پژوهش، از گلو تار آلدهید به عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی استفاده شد. این MIIP در مقایسه با MNIP جذب بسیار زیادی از خود نشان داد. همچنین بررسی‌ها نشان داد، مقدار جذب در مجاورت این پلیمر به pH اولیه، غلظت یون U(VI) و دما بستگی دارد. بیشترین جذب در pH=۵ و دمای ۲۹۸ K، مقدار ۱۸۷/۲۶ mg/g بود. به منظور واجد یون‌های اورانیم نیز از ۰/۵ M HNO_3 استفاده شد.

Liu و همکاران [۵۷] پلیمر مغناطیسی نقش‌بستی یونی اورانیم را که دارای ساختار هسته-پوسته یکنواخت بود، برای جداسازی انتخابی و پیش تغلیظ یون‌های اورانیم تهیه و استفاده کردند. این پلیمر از کوپلیمر شدن کمپلکس سه‌تایی یون‌های اورانیم با ۴-وینیل‌پیریدین و آکریل‌امید در مجاورت ۲،۲-آزوبیس‌ایزوبوتیرونتریل تهیه شد (شکل ۱۲).

با بررسی مقدار جذب یون‌های اورانیم از محلول آبی به وسیله این نانوپلیمر مشخص شد، U(VI) با جذب ۳۴۵/۸۵ mg/g بیشترین مقدار جذب را دارد که این رقم بسیار بیشتر از کامپوزیت مغناطیسی نقش‌بست نشده بود. پس از ۵ بار جذب و واجد، ساختار سطحی پلیمر دچار تغییر درخور توجهی می‌شود. مقایسه مقدار گزینش‌پذیری این کامپوزیت برای اورانیم و سایر یون‌های فلزی، گزینش‌پذیری بسیار زیاد این کامپوزیت را برای اورانیم نشان می‌دهد [۵۷].

Tavengwa و همکاران [۵۸] با استفاده از پلیمر شدن توده‌ای، پلیمرهای مغناطیسی نقش‌بستی یونی گزینش‌پذیر و پوشش یافته با ۷-متاکریلویکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (MPS-۷) را

plications, *Int. J. Environ. Sci. Toxic. Res.*, **3**, 16-21, 2015.

- Padervand M. and Gholami M.R., Removal of Toxic Heavy

- Metal Ions from Waste Water by Functionalized Magnetic Core-Zeolitic Shell Nanocomposites as Adsorbents, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **20**, 3900-3909, 2013.
3. Tang W.W., Zeng G.M., Gong J.L., Liu Y., Wang X.Y., Liu Y.Y., Liu Z.F., Chen L., Zhang X.R., and Tu D.Z., Simultaneous Adsorption of Atrazine and Cu(II) from Wastewater by Magnetic Multi-Walled Carbon Nanotube, *Chem. Eng. J.*, **211**, 470-478, 2012.
4. Rahman M.S. and Islam M.R., Effects of PH on Isotherms Modeling for Cu(II) Ions Adsorption Using Maple Wood Sawdust, *Chem. Eng. J.*, **149**, 273-280, 2009.
5. Waalkes M.P., Cadmium Carcinogenesis in Review, *J. Inorg. Biochem.*, **79**, 241-244, 2000.
6. Filipič M., Mechanisms of Cadmium Induced Genomic Instability, *Mutat. Res.*, **733**, 69-77, 2012.
7. Selvi K., Pattabhi S., and Kadirvelu K., Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Carbon, *Bioresour. Technol.*, **80**, 87-89, 2001.
8. Zhang Z., Li M., Chen W., Zhu S., Liu N., and Zhu L., Immobilization of Lead and Cadmium from Aqueous Solution and Contaminated Sediment Using Nano-Hydroxyapatite, *Environ. Pollut.*, **158**, 514-519, 2010.
9. Brbooti M.M., Abid B.A., and Al-Shuwaiki N.M., Removal of Heavy Metals Using Chemicals Precipitation, *Eng. Technol. J.*, **29**, 595-612, 2011.
10. Blöcher C., Dorda J., Mavrov V., Chmiel H., Lazaridis N., and Matis K., Hybrid Flotation-Membrane Filtration Process for The Removal of Heavy Metal Ions From Wastewater, *Water Res.*, **37**, 4018-4026, 2003.
11. Pawlak Z., Zak S., and Zablocki L., Removal of Hazardous Metals from Groundwater by Reverse Osmosis, *Pol. J. Environ. Stud.*, **15**, 579-583, 2006.
12. Dadfarnia S., Shabani A.M.H., and Kamranzadeh E., Separation/Preconcentration and Determination of Cadmium Ions by Solidification of Floating Organic Drop Microextraction and Fi-Aas, *Talanta*, **79**, 1061-1065, 2009.
13. Fernández-Olmo I., Ortiz A., Urtiaga A., and Ortiz I., Selective Iron Removal from Spent Passivation Baths by Ion Exchange, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83**, 1616-1622, 2008.
14. Fu F. and Wang Q., Removal of Heavy Metal Ions From Wastewaters: A Review, *J. Environ. Manage.*, **92**, 407-418, 2011.
15. Özkara S., Andaç M., Karakoç V., Say R., and Denizli A., Ion-Imprinted Phema Based Monolith for the Removal of Fe³⁺ Ions From Aqueous Solutions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 1829-1836, 2011.
16. Nishide H. and Tsuchida E., Selective Adsorption of Metal Ions on Poly(4-vinylpyridine) Resins in Which the Ligand Chain is Immobilized by Crosslinking, *Die Makromol. Chem.*, **177**, 2295-2310, 1976.
17. Takagishi T. and Klotz I.M., Macromolecule-Small Molecule Interactions; Introduction of Additional Bindingsites In Polyethyleneimine By Disulfide Cross-Linkages, *Biopolymers*, **11**, 483-491, 1972.
18. Branger C., Meouche W., and Margaillan A., Recent Advances on Ion-Imprinted Polymers, *React. Funct. Polym.*, **73**, 859-875, 2013.
19. Saatçılar Ö., Şatıroğlu N., Say R., Bektas S., and Denizli A., Binding Behavior of Fe³⁺ Ions on Ion-Imprinted Polymeric Beads for Analytical Applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 3520-3528, 2006.
20. Pinheiro S.C.L., Descalzo A.B. (Jr.), Raimundo I.M., Orellana G., and Moreno-Bondi M.C., Fluorescent Ion-Imprinted Polymers For Selective Cu(II) Optosensing, *Anal. Bioanal. Chem.*, **402**, 3253-3260, 2012.
21. Andaç M., Özyapi E., Senel S., Say R., and Denizli A., Ion-Selective Imprinted Beads for Aluminum Removal From Aqueous Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 1780-1786, 2006.
22. Özkara S., Say R., Andaç C., and Denizli A., An Ion-Imprinted Monolith for In Vitro Removal of Iron out of Human Plasma with Beta Thalassemia, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 7849-7856, 2008.
23. Rao T.P., Kala R., and Daniel S., Metal Ion-Imprinted Polymers-Novel Materials for Selective Recognition of Inorganics, *Anal. Chim. Acta*, **578**, 105-116, 2006.
24. Fu J., Chen L., Li J., and Zhang Z., Current Status and Challenges of Ion Imprinting, *J. Mater. Chem., A*, **3**, 13598-13627, 2015.
25. Alizadeh T., An Imprinted Polymer for Removal of Cd²⁺ From Water Samples: Optimization of Adsorption and Recovery Steps by Experimental Design, *Chin. J. Polym. Sci.*, **29**, 658-669, 2011.
26. Aboufazel F., Lotfi Zadeh Zhad H.R., Sadeghi O., Karimi M., and Najafi E., Novel Ion Imprinted Polymer Magnetic Mesoporous Silica Nano-Particles for Selective Separation and Determination of Lead Ions in Food Samples, *Food Chem.*, **141**,

- 3459-3465, 2013.
27. Khoddami N. and Shemirani F., A Newmagnetic Ion-Imprinted Polymer as a Highly Selective Sorbent for Determination of Cobalt in Biological and Environmental Samples, *Talanta*, **146**, 244-252, 2016.
 28. Alizadeh T. and Amjadi S., Preparation of Nano-Sized Pb²⁺ Imprinted Polymer and Its Application As The Chemical Interface of An Electrochemical Sensor For Toxic Lead Determination In Different Real Samples, *J. Hazard. Mater.*, **190**, 451-459, 2011.
 29. Zhang M., Zhang Z., Liu Y., Yang X., Luo L., Chen J., and Yao S., Preparation of Core-Shell Magnetic Ion-Imprinted Polymer for Selective Extraction of Pb(II) from Environmental Samples, *Chem. Eng. J.*, **178**, 443-450, 2011.
 30. Sayar O., Torbati N.A., Saravani H., Mehrani K., Behbahani A., and Moghadam Zadeh H.R., A Novel Magnetic Ion Imprinted Polymer for Selective Adsorption of Trace Amounts of Lead(II) Ions in Environment Samples, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 2657-2662, 2014.
 31. Guo B., Deng F., Zhao Y., Luo X., Luo S., and Au C., Magnetic Ion-Imprinted and-Sh Functionalized Polymer for Selective Removal of Pb(II) from Aqueous Samples, *Appl. Surf. Sci.*, **292**, 438-446, 2014.
 32. Cui Y., Liu J.Q., Hu Z.J., Xu X.W., and Gao H.W., Well-Defined Surface Ion-Imprinted Magnetic Microspheres for Facile Onsite Monitoring of Lead Ions at Trace Level in Water, *Anal. Methods*, **4**, 3095-3097, 2012.
 33. Ebrahimzadeh H., Asgharinezhad A.A., Moazzen E., Amini M.M., and Sadeghi O., A Magnetic Ion-Imprinted Polymer for Lead(II) Determination: A Study on The Adsorption of Lead(II) By Beverages, *J. Food Compos. Anal.*, **41**, 74-80, 2015.
 34. Zhang H.X., Dou Q., Jin X.H., Sun D.X., Wang D.D., and Yang T.R., Magnetic Pb(II) Ion-Imprinted Polymer Prepared by Surface Imprinting Technique and Its Adsorption Properties, *Sep. Sci. Technol.*, **50**, 901-910, 2015.
 35. Fayazi M., Taher M.A., Afzali D., Mostafavi A., and Ghanei-Motlagh M., Synthesis and Application of Novel Ion-Imprinted Polymer Coated Magnetic Multi-Walled Carbon Nanotubes For Selective Solid Phase Extraction of Lead(II) Ions, *Mater. Sci. Eng., C*, **60**, 365-373, 2016.
 36. Li M., Feng C., Li M., Zeng Q., Gan Q., and Yang H., Synthesis and Characterization of A Surface-Grafted Cd(II) Ion-Imprinted Polymer for Selective Separation of Cd(II) Ion from Aqueous Solution, *Appl. Surf. Sci.*, **332**, 463-472, 2015.
 37. Chen A., Zeng G., Chen G., Hu X., Yan M., Guan S., Shang C., Lu L., Zou Z., and Xie G., Novel Thiourea-Modified Magnetic Ion-Imprinted Chitosan/TiO₂ Composite for Simultaneous Removal of Cadmium and 2,4-Dichlorophenol, *Chem. Eng. J.*, **191**, 85-94, 2012.
 38. Panjali Z., Asgharinezhad A.A., Ebrahimzadeh H., Karami S., Loni M., Rezvani M., Yarahmadi R., and Shahtaheri S.J., Development of A Selective Sorbent Based on A Magnetic Ion Imprinted Polymer for The Preconcentration and Faas Determination of Urinary Cadmium, *Anal. Methods*, **7**, 3618-3624, 2015.
 39. Ahmad Panahi H., Samadi Zadeh M., Tavangari S., Moniri E., and Ghassemi J., Nickel Adsorption From Environmental Samples By Ion Imprinted Aniline -Formaldehyde Polymer, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **31**, 35-44, 2012.
 40. Zhang L., Zhong L., Yang S., Liu D., Wang Y., Wang S., Han X., and Zhang X., Adsorption of Ni(II) Ion on Ni(II) Ion-Imprinted Magnetic Chitosan/Poly(vinyl alcohol) Composite, *Colloid. Polym. Sci.*, **293**, 2497-2506, 2015.
 41. Asgharinezhad A.A., Jalilian N., Ebrahimzadeh H., and Panjali Z., A Simple and Fast Method Based on New Magnetic Ion Imprinted Polymer Nanoparticles for The Selective Extraction of Ni(II) Ions In Different Foodsamples, *RSC Adv.*, **5**, 45510-45519, 2015.
 42. Chen Y., Ma X., Huang M., Peng J., and Li C., Use of a New Magnetic Ion-Imprinted Nanocomposite Adsorbent for Selective and Rapid Preconcentration and Determination of Trace Nickel by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Methods*, **8**, 824-829, 2016.
 43. Wang J. and Li Z., Enhanced Selective Removal of Cu(II) from Aqueous Solution by Novel Polyethylenimine-Functionalized Ion Imprinted Hydrogel: Behaviors and Mechanisms, *J. Hazard. Mater.*, **300**, 18-28, 2015.
 44. Zhan Y., Luo X., Nie S., Huang Y., Tu X., and Luo S., Selective Separation of Cu(II) from Aqueous Solution with a Novel Cu(II) Surface Magnetic Ion-Imprinted Polymer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 6355-6361, 2011.
 45. Luo X., Luo S., Zhan Y., Shu H., Huang Y., and Tu X., Novel Cu(II) Magnetic Ion Imprinted Materials Prepared By Surface Imprinted Technique Combined With A Sol-Gel Process, *J. Hazard. Mater.*, **192**, 949-955, 2011.
 46. He H., Xiao D., He J., Li H., He H., Dai H., and Peng J.,

- Preparation of A Core-Shell Magnetic Ion-Imprinted Polymer via a Sol-Gel Process for Selective Extraction of Cu(II) from Herbal Medicines, *Analyst*, **139**, 2459-2466, 2014.
47. Liu Z., Hu Z., Liu Y., Meng M., Ni L., Meng X., Zhong G., Liu F., and Gao Y., Monodisperse Magnetic Ion Imprinted Polymeric Microparticles Prepared By Raft Polymerization Based on $\Gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{meso-SiO}_2$ Nanospheres for Selective Solid-Phase Extraction of Cu(II) in Water Samples, *RSC Adv.*, **5**, 52369-52381, 2015.
 48. Bahrami A., Besharati-Seidani A., Abbaspour A., and Shamsipur M., A Highly Selective Voltammetric Sensor for Nanomolar Detection of Mercury Ions Using A Carbon Ionic Liquid Paste Electrode Impregnated With Novel Ion Imprinted Polymeric Nanobeads, *Mater. Sci. Eng., C*, **48**, 205-212, 2015.
 49. Najafi E., Aboufazel F., Lotfi Zadeh Zhad H.R., Sadeghi O., and Amani V., A Novel Magnetic Ion Imprinted Nano-Polymer for Selective Separation and Determination of Low Levels of Mercury(II) Ions in Fish Samples, *Food Chem.*, **141**, 4040-4045, 2013.
 50. Zhang Q., Wu J., and Luo X.B., Facile Preparation of A Novel Hg(II)-Ion-Imprinted Polymer Based on Magnetic Hybrids for Rapid and Highly Selective Removal of Hg(II) From Aqueous Solutions, *RSC Adv.*, **6**, 14916-14926, 2016.
 51. Wallwork G., The Oxidation of Alloys, *Rep. Prog. Phys.*, **39**, 401-485, 1976.
 52. Rakhunde R., Deshpande L., and Juneja H., Chemical Speciation of Chromium In Water: A Review, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, **42**, 776-810, 2012.
 53. Tavengwa N.T., Cukrowska E., and Chimuka L., Synthesis, Adsorption and Selectivity Studies of N-Propyl Quaternized Magnetic Poly (4-Vinylpyridine) for Hexavalent Chromium, *Talanta*, **116**, 670-677, 2013.
 54. Karimi M., Shabani A.M., and Dadfarnia S., Magnetic Nanoparticles Coated with Ionic Liquid As A Sorbent for Solid Phase Extraction of Chromium(VI) Prior to Its Determination By Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *J. Braz. Chem. Soc.*, **27**, 144-152, 2016.
 55. Zhou L., Shang C., Liu Z., Huang G., and Adesina A.A., Selective Adsorption of Uranium(VI) from Aqueous Solutions Using the Ion-Imprinted Magnetic Chitosan Resins, *J. Colloid Interface Sci.*, **366**, 165-172, 2012.
 56. Sadeghi S. and Aboobakri E., Magnetic Nanoparticles with An Imprinted Polymer Coating for the Selective Extraction of Uranyl Ions, *Microchim. Acta*, **178**, 89-97, 2012.
 57. Liu M., Chen C., Wen T., and Wang X., Synthesis of Magnetic Ion-Imprinted Composites and Selective Separation and Pre-concentration of U(VI), *Dalton Trans.*, **43**, 7050-7056, 2014.
 58. Tavengwa N.T., Cukrowska E., and Chimuka L., Preparation, Characterization and Application of NaHCO_3 Leached Bulk U(VI) Imprinted Polymers Endowed With $\Gamma\text{-Mps}$ Coated Magnetite in Contaminated Water, *J. Hazard. Mater.*, **267**, 221-228, 2014.