

بررسی مقدار جذب کاتیون Na^+ به وسیله‌ی سامانه‌های ناهمگن جدید بر پایه‌ی کالیکس آرن‌های پایدار شده بر روی سطح سیلیکاژل

ماندانا صابر تهرانی*

استادیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

دریافت: فروردین ۱۳۹۱، بازنگری: خرداد ۱۳۹۱، پذیرش: خرداد ۱۳۹۱

چکیده: در این پژوهش، ابتدا لایه‌ای از کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن به طریق شیمیایی بر روی سیلیکاژل، پایدار و با روش‌های تجزیه عنصری، SEM و بررسی جذب- واجذب گاز N_2 شناسایی شد. نتیجه‌ها حاکی از آن است که کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن به طریق شیمیایی بر روی سطح سیلیکاژل پایدار شده است. هم چنین بررسی‌ها نشان داد که این سامانه ناهمگن جدید سنتز شده، در کنار کاربردهای گوناگون، قابلیت جذب بالایی نسبت به یون‌های فلزی تک ظرفیتی به ویژه Na^+ دارد. از این رو، می‌توان از آن به عنوان یک واکنشگر یون دوست در بسیاری از فرایندهای شیمیایی استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن، سامانه‌های ناهمگن، جذب سدیم

مقدمه

مواد حفره‌دار از قبیل سیلیکا، گروه جدیدی از سامانه‌های ناهمگن را تولید می‌کنند به گونه‌ای که می‌توانند به عنوان کاتالیست [۲ و ۳] جاذب [۴ تا ۸]، جداسازی [۹ تا ۲۰] و حسگر [۲۱ تا ۲۴] و نیز در جداسازی [۹ تا ۲۰] و ساخت حسگرها [۲۱ تا ۲۴] مورد استفاده قرار گیرند.

در این پژوهش برای نخستین بار کلروسولفونیل کالیکس آرن با استفاده از پیوندهای کوالانسی بر روی سطح سیلیکاژل پایدار شد. با توجه به ساختار این سامانه ناهمگن جدید سنتز شده در بسیاری از واکنش‌ها و سنتزهای ترکیب‌های آلی و همچنین به عنوان واکنشگر یون دوست استفاده نمود (شکل ۱).

پس از شناسایی ساختاری $\text{CSC}[4]\text{A-SiO}_2$ با روش‌های

سنتز سامانه‌های ناهمگن به دلیل اهمیتی که در صنایع و فناوری‌های در حال پیشرفت دارند، مورد توجه پژوهشگران هستند [۱]. این سامانه‌ها به طور گسترده‌ای به عنوان واکنشگرهای دوستدار محیط زیست در سنتز مواد شیمیایی پذیرفته شده اند زیرا استفاده از این سامانه‌ها مزایایی چون جداسازی آسان‌تر از مخلوط واکنش، گزینش پذیری بیشتر، بازیابی و استفاده‌ی مجدد را به همراه دارد. امروزه کالیکس آرن‌ها به عنوان گروه جدیدی از ماکروسیکل‌ها به دلیل حفره‌ی داخل ساختارشان می‌توانند گیرنده‌های سنتزی مناسبی جهت درگیر کردن یون‌های متفاوت و مولکول‌های خنثی باشند.

پایداری شیمیایی کالیکس [n] آرن‌ها و مشتقات آن‌ها بر سطح

نیتریک اسید ۶۵٪ را در یک بالن مجهز به مبرد بازروانی ریخته و مقدار ۱٫۵ گرم سیلیکاژل به آن افزوده شد. پس از ۲۴ ساعت، این مخلوط به مدت ۸ ساعت بازروانی شد. سپس مخلوط با سینتر گلس صاف شده و پودر بسیار ریز و سفید رنگ سیلیکاژل با آب یون زدایی شده تا خنثی شدن کامل شستشو داده شد. سپس سیلیکاژل به دفعات با استون، متانول و دی کلرومتان شسته شده و در آن در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت خشک شد.

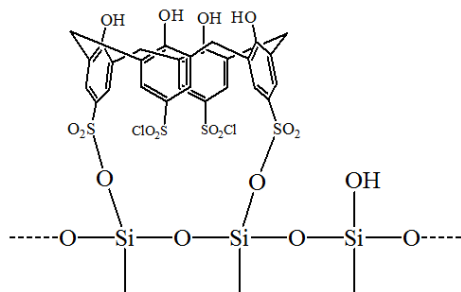
سنتر تتراکلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن پایدار شده بر روی سطح سیلیکاژل فعال شده ($CSC[4]A-SiO_2$)

در یک بالن ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری که مجهز به سامانه بازروانی و یک لوله جهت هدایت کردن گاز HCl آزاد شده در حین واکنش به داخل محلول نقره نیترات است، مقدار ۵۰ میلی لیتر زایلن خشک، ۱٫۴۵ گرم سیلیکاژل فعال شده و ۱ گرم کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن سنتر شده از مرحله قبل ریخته شد. این مخلوط در حالی که پیوسته همزده می‌شد، تحت گاز نیتروژن در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد به مدت ۷۲ ساعت بازروانی شد. به منظور جلوگیری از خرد شدن ذرات سیلیکاژل و در نتیجه تغییر مساحت سطح ویژه ذرات سیلیکاژل در طول واکنش، جهت هم زدن از همزن مغناطیسی استفاده نشد، بلکه همزدن از طریق ایجاد حباب‌های گاز نیتروژن در سطح مخلوط انجام شد. پس از اتمام زمان بازروانی، مخلوط واکنش با سینتر گلس (با تخلخل ۳) صاف شد و ماده‌ی جامد به دست آمده به ترتیب با ۱۰ میلی لیتر دی کلرومتان، ۱۰ میلی لیتر دی اتیل اتر، ۱۰ میلی لیتر متانول و ۱۰ میلی لیتر استون شسته شد. کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن‌های واکنش نداده و محبوس شده در داخل حفره‌های سیلیکاژل با استفاده از سامانه سوکسله به مدت ۱۲ ساعت با استون استخراج شدند.

روش‌های شناسایی

تجزیه ساختاری $CSC[4]A-SiO_2$ با فن‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. مساحت سطح ویژه، حجم حفره قطر

تجزیه عنصری، SEM و بررسی جذب- واجذب گاز N_2 (روش BET)، قابلیت جذب این ترکیب نسبت به یون‌های سدیم مورد بررسی قرار گرفت. از نمودار هم‌دمای جذب لانگمویر و فرندلیش جهت بررسی داده‌های تجربی مربوط به هم‌دمای جذب استفاده شد.



شکل ۱ ساختار $CSC[4]A-SiO_2$

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

سیلیکاژل ۶۰ با مساحت سطح ویژه $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ و اندازه ذرات ۲۲۰ تا ۴۴۰ مش به عنوان بستر تهیه شده از شرکت Fluka، تتراکلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن، سولفوریک اسید ۹۸٪ تهیه شده از شرکت مرک، نیتریک اسید ۶۵٪ تهیه شده از شرکت مرک، آب دوبار تقطیر شده و یون زدایی شده، استون، زایلن، متانول، دی کلرومتان، دی اتیل اتر و نرمال هگزان که تمام حلال‌ها پیش از استفاده، تقطیر و خشک شدند.

به علت حساس بودن واکنش‌ها، تمام لوازم شیشه‌ای قبل از استفاده با استفا از شعله خشک و پس از سرد شدن در دسیکاتور، تحت گاز نیتروژن قرار داده می‌شوند. برای بررسی میزان جذب ترکیب سنتر شده، از محلول سدیم کلراید با غلظت‌های متفاوت استفاده شد.

پایداری شیمیایی کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن بر روی سطح سیلیکاژل

فعال سازی سیلیکاژل

۴۰ میلی لیتر سولفوریک اسید ۹۸٪ به همراه ۱۰ میلی لیتر

می‌دهد که ترکیب آلی بر روی سیلیکاژل پایدار شده است. این نتیجه‌ها با نتیجه‌های به دست آمده از مقالات مشابه قابل مقایسه است [۲۷، ۲۹]. در شکل ۲ نمودارهای مربوط به جذب - و جذب نیتروژن و نمودار توزیع اندازه‌ی حفره‌ها به روش BJH برای سیلیکاژل و $CSC[4]A-SiO_2$ نشان داده شده است. در اثر پیوند شیمیایی گروه آلی بر روی سطح سیلیکاژل، قطر حفره‌ها کوچکتر شده و منحنی توزیع پهن تری به دست می‌آید. منحنی‌های جذب - و جذب نیتروژن، در هر دو حالت، هم‌دما جذب نوع IV را نشان می‌دهند. این نوع هم‌دما به طور معمول دارای یک حلقه‌ی پسماند است. به این معنی که وجود پسماند در شاخه‌ی و جذب نشان دهنده‌ی وجود حفره‌های مزو حفره است [۳۰، ۳۱].

تجزیه CHNOS

درصد کربن، گوگرد و هیدروژن در ترکیب $CSC[4]A-SiO_2$ با تجزیه عنصری به دست آمد. با توجه به درصد کربن، از معادله‌ی زیر برای محاسبه‌ی پوشش سطح و یا مقدار بارگیری استفاده شد.

$$SurfaceCoverage_{(\mu mol/m^2)} = \frac{\%C \times 10^6}{1200 nA}$$

که در این معادله، %C درصد وزنی - وزنی کربن به دست آمده از تجزیه عنصری، n تعداد اتم‌های کربن در مولکول و A مساحت سطح سیلیکاژل برحسب $m^2.g^{-1}$ است. نتیجه‌ها در جدول ۲ خلاصه شده است.

جدول ۲ نتیجه تجزیه CHNOS

ترکیب	تجزیه عنصری			مقدار بارگیری شده ($\mu mol/g$)
	%C	%H	%S	
CSA[4]A-SiO ₂	۳،۱۱	۰،۴۵	۱،۱۵	۹۲،۸۲

همان طور که در جدول مشاهده می‌شود با توجه به درصد کربن به دست آمده از تجزیه عنصری، مقدار $92.82 \mu mol.g^{-1}$ از $CSC[4]A$ بر روی سطح سیلیکاژل

میانگین حفره‌ها و بررسی جذب- و جذب گاز نیتروژن در دستگاه NOVA1200 (QuantaChrome) در دمای ۱۹۶- درجه سانتی‌گراد انجام شد. نمونه‌ها به مدت ۷ ساعت در خلا و دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد گاززدایی می‌شدند و سپس با عبور گاز نیتروژن در دمای نیتروژن مایع بررسی روی نمونه‌ها انجام می‌شد. با استفاده از تجزیه عنصری CHNOS درصد کربن و گوگرد در ترکیب با دستگاه ElementarAnalysensystem مدل GmbHVariaELIII ساخت آلمان انجام شد. ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی مدل VegaTESCAN ساخت شرکت Czech صورت گرفت. هم چنین به منظور بررسی قابلیت جذب کاتیون‌های سدیم به وسیله‌ی $CSC[4]A-SiO_2$ از اسپکتروسکوپی جذب اتمی با اسپکترومتر جذب اتمی VARIAN مدل AA-240 در طول موج ۵۸۹ نانومتر استفاده شد.

نتیجه‌ها و بحث

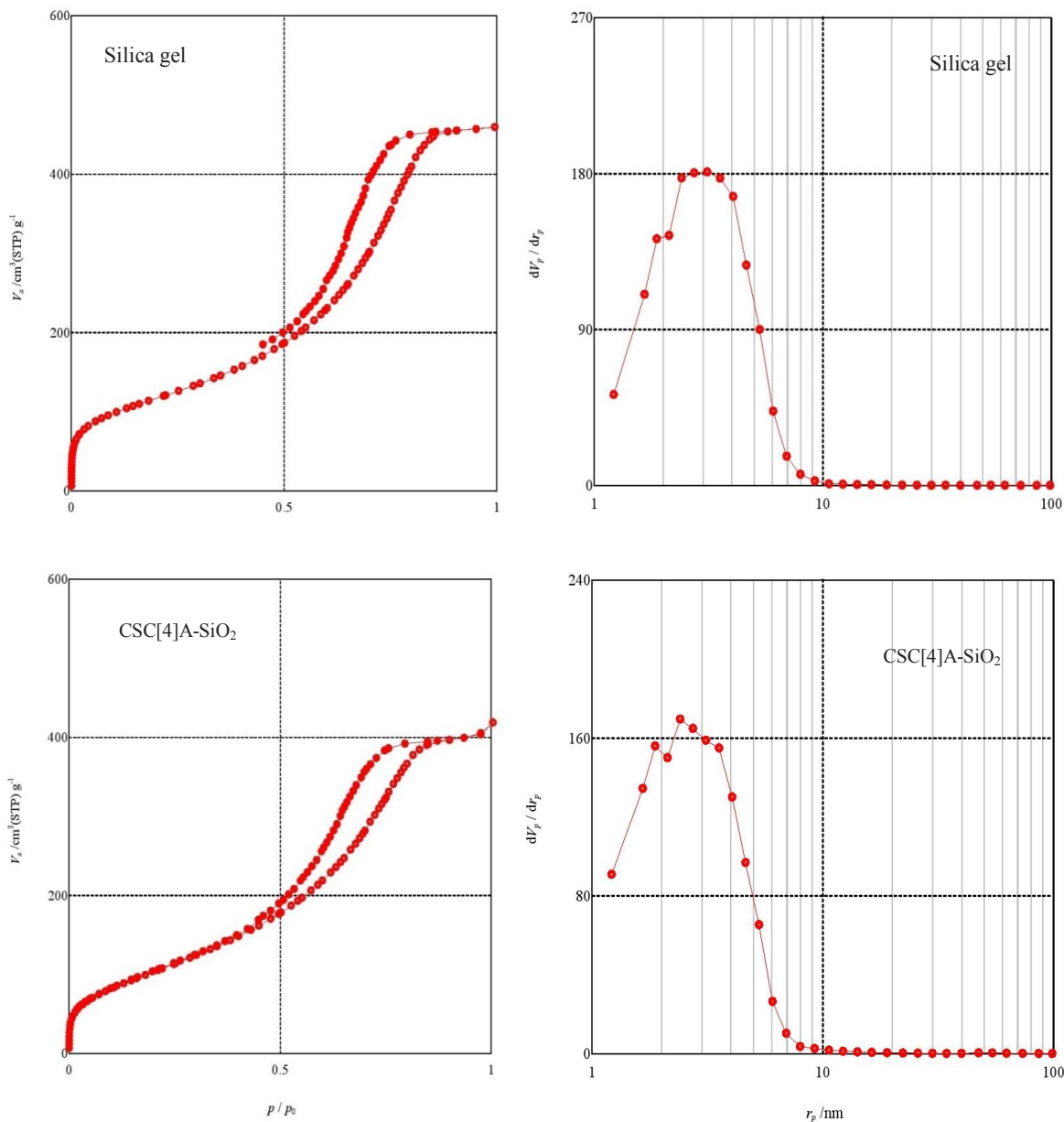
جذب- و جذب گاز نیتروژن

پیوند شیمیایی گروه‌های آلی و معدنی بر روس سطح بسترهای جامد منجر به کاهش مساحت سطح بستر می‌شود [۲۵ تا ۲۹]. مساحت سطح ویژه، قطر میانگین حفره‌ها و حجم کل حفره‌های سیلیکاژل قبل و پس از پایدار شدن $CSC[4]A$ روی آن با استفاده از روش BET اندازه‌گیری و نتیجه‌های مربوط در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ ویژگی‌های فیزیکی نمونه‌ها

ترکیب	مساحت سطح ویژه (m^2/g)	قطر میانگین حفره (nm)		حجم حفره (m^3/g)
		BET	BJH	
silica gel	۴۲۲،۲۶	۶،۷۲	۶،۲۴	۰،۷۱
CSA[4]A-bonded silica gel	۳۸۲،۷۸	۶،۶۴	۴،۸۲	۰،۶۳

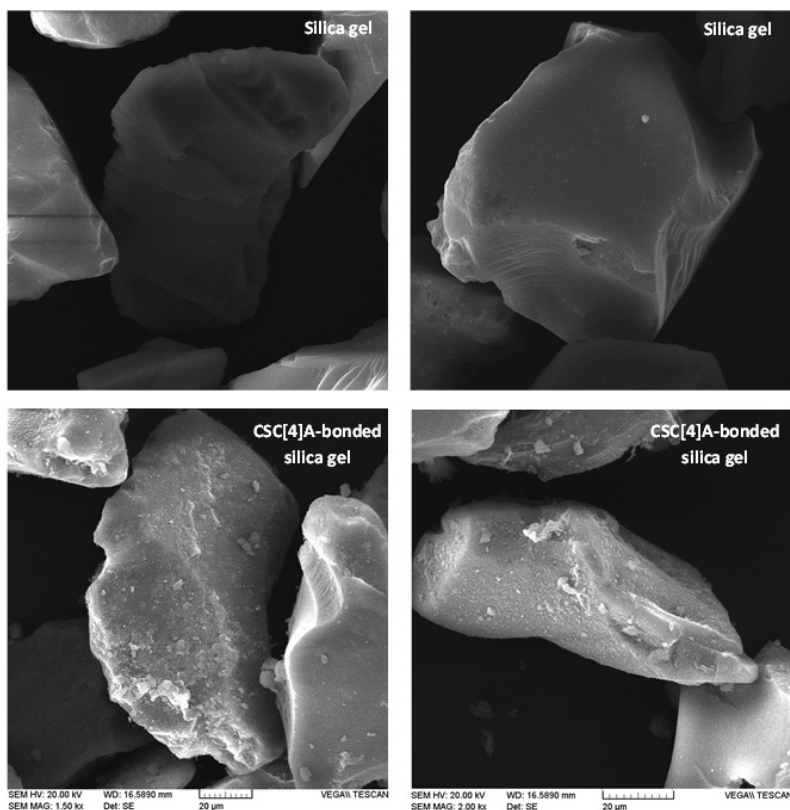
همان طور که در جدول مشاهده می‌شود کاهش مساحت سطح، قطر حفره و حجم حفره‌ها از $422.26 m^2.g^{-1}$ ، $6.72 nm$ و $0.71 m^3.g^{-1}$ به $382.78 m^2.g^{-1}$ ، $4.82 nm$ و $0.63 m^3.g^{-1}$ نشان



شکل ۲ نتیجه‌های به‌دست آمده از نتیجه تجزیه جذب - واجذب نیتروژن و نمودار توزیع اندازه‌ی حفره‌ها به روش BJH برای سیلیکاژل و CSC[4]A-SiO₂

میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) اندازه ذرات و رخت دانه‌های سیلیکاژل قبل و پس از پایدار شدن با میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۳).

پوشش داده شده است. هم چنین درصد گوگرد محاسبه شده با تجزیه عنصری نشان می‌دهد که هر مول کالیکس [۴] آرن دارای ۴ مول گوگرد است که این موضوع جایگزین شدن چهار گروه ترشیوبوتیل با گروه‌های SO₂Cl را تایید می‌کند.



شکل ۳ تصویرهای SEM سیلیکاژل و CSC[4]A-SiO₂

ساعت ماده‌ی جامد با سینترگلس جدا شد. در جدول ۳ و شکل ۴ نتیجه‌های مربوط به اسپکتروسکوپی جذب اتمی نشان داده شده است.

جدول ۳ بررسی توانایی CSC[4]A-SiO₂ در حذف یون سدیم از

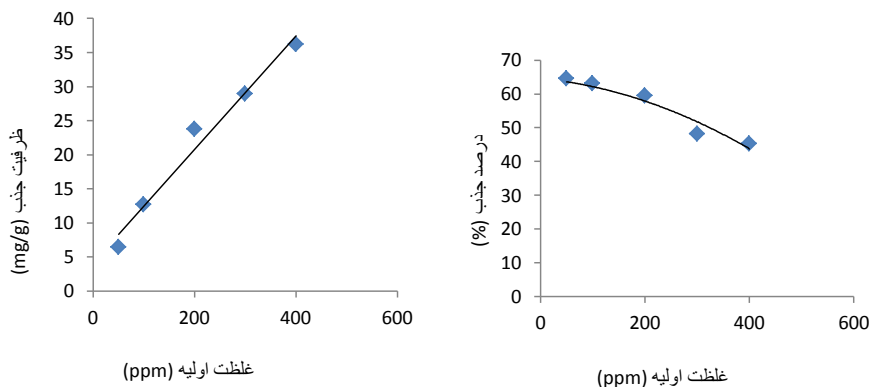
محلول‌های آبی

مرتبۀ آزمایش	غلظت اولیه Na ⁺ (ppm)	غلظت پایانی Na ⁺ (ppm)	درصد جذب	ظرفیت جذب (mg/g)
۱	۵۰	۱۷,۷۱	۶۴,۵۸	۶,۴۵
۲	۱۰۰	۳۶,۹۳	۶۳,۰۷	۱۲,۷۲
۳	۲۰۰	۸۱,۰۹	۵۹,۴۵	۲۳,۷۸
۴	۳۰۰	۱۵۵,۴۸	۴۸,۱۷	۲۸,۹۰
۵	۴۰۰	۲۱۸,۸۴	۴۵,۲۹	۳۶,۲۳

همان‌طور که دیده می‌شود سطح دانه‌های سیلیکاژل پس از پایدار شدن ماکرومولکول بر آن‌ها کمی تغییر کرده است و دانه‌های ریزتری نیز بر روی آن‌ها مشاهده می‌شود. این تغییر را می‌توان به پایدار CSC[4]A نسبت داد.

بررسی خواص یون دوستی CSC[4]A-SiO₂ نسبت به کاتیون سدیم به وسیله‌ی اسپکتروسکوپی جذب اتمی

پس از تعیین منحنی کالیبراسیون برای یون‌های سدیم، مقدار ۵۰ میلی‌گرم CSC[4]A-SiO₂ به ۱۰ میلی‌لیتر از محلول‌های آبی یون‌های سدیم تازه تهیه شده با غلظت‌هایی در گستره‌ی ۵۰ تا ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در دمای ۲۸۷ کلوین افزوده شد. سوسپانسیون به مدت ۱ ساعت سونیکیت شده و پس از یک



شکل ۴ اثر غلظت اولیه یون سدیم در جذب آن با $CSC[4]A-SiO_2$

با مکان‌های فعال موجود برهم کنش می‌دهند و بنابراین، درصد جذب بیشتر از مقدار آن در غلظت‌های بالاتر یون‌های فلزی است. زیرا در غلظت‌های بالاتر، به علت اشباع شدن مکان‌های فعال، درصد جذب کاهش می‌یابد [۳۲]. به هر حال نتیجه‌ها نشان می‌دهد که واکنش پذیری زیاد $CSC[4]A-SiO_2$ در واکنش‌های کاهش کتون‌ها به الکل‌های مربوط در حضور $NaBH_4$ ناشی از توانایی بالای این ترکیب در جذب یون‌های سدیم موجود در محیط است.

نمودارهای هم‌دمای جذب^(۷)

به منظور بررسی داده‌های تجربی مربوط به هم‌دمای جذب، از مدل‌های متفاوتی استفاده می‌شود. هم‌دمای لانگمیر و فرنلینش متداول‌ترین الگوها هستند. در پروژه‌ی حاضر جهت بررسی ارتباط بین مقدار یون سدیم جذب شده و غلظت تعادلی آن در محلول از هر دو مدل استفاده شده است.

نمودار هم‌دمای لانگمیر با فرض جذب تک لایه مولکولی از

$$C_e = \left(\frac{1}{q_0 b} \right) + \left(\frac{C_e}{q_0} \right) \quad \text{رابطه‌ی زیر پیروی می‌کند:}$$

در این معادله C_e غلظت تعادلی در محلول ($mg.l^{-1}$)، q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل ($mg.g^{-1}$) و q_0 ($mg.g^{-1}$) و b ($mg.l^{-1}$) اعداد ثابتی هستند که به ترتیب مربوط به ظرفیت جذب و انرژی جذب هستند.

درصد جذب^(۸) یون‌های سدیم از رابطه‌ی زیر به دست آمد:

$$\% \text{ جذب} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

که در آن C_i غلظت اولیه سدیم در محلول برحسب $mg.l^{-1}$ قبل از جذب و C_f غلظت پایانی سدیم در محلول برحسب $mg.l^{-1}$ پس از جذب است. ظرفیت جذب^(۹) نیز از رابطه‌ی زیر به دست آمد:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) V}{m}$$

که در آن q_e ظرفیت جذب برحسب $mg.g^{-1}$ ، C_i و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و در حال تعادل یون‌های سدیم در محلول برحسب $mg.l^{-1}$ ، V حجم محلول برحسب ml و m مقدار جاذب برحسب mg است. نتیجه‌ها نشان داد که درصد جذب با افزایش غلظت یون سدیم کاهش می‌یابد.

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود درصد جذب با افزایش غلظت اولیه و در حال تعادل یون‌های سدیم در محلول درصد جذب کاهش می‌یابد، ظرفیت جذب $CSC[4]A-SiO_2$ با افزایش غلظت اولیه یون Na^+ افزایش می‌یابد. از آنجایی که غلظت اولیه، نیروی محرکه‌ای برای غلبه بر پدیده‌ی انتقال جرم یون‌های Na^+ بین فازهای مایع و جامد است از این‌رو، افزایش غلظت اولیه یون‌های سدیم می‌تواند ظرفیت جذب را افزایش دهد. در غلظت‌های پایین، همه‌ی یون‌های فلزی موجود در محلول

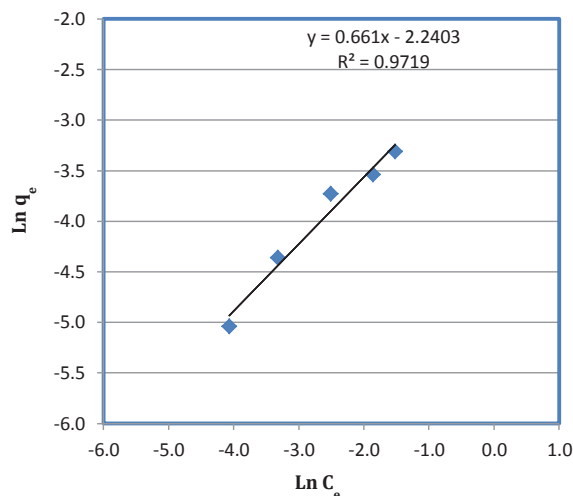
1. Sorption percentage

2. Sorption capacity

3. Sorption isotherms

$$\ln q_e = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e$$

در این معادله K_f و n ثابت‌های همدمای جذب فرندلیش هستند که به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت و شدت جذب هستند. K_f و n به ترتیب از روی عرض از مبدا و شیب منحنی $\ln q_e$ بر حسب $\ln C_e$ به دست می‌آیند (شکل ۶).



شکل ۶ منحنی همدمای فرندلیش برای حذف یون سدیم با CSC[4]A-SiO₂

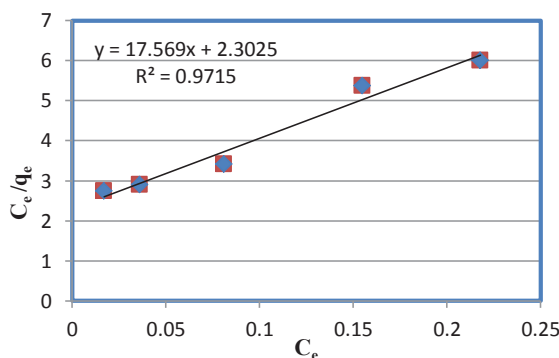
داده‌های به‌دست آمده از همدمای فرندلیش نیز در جدول ۴ آمده است. با استفاده از محاسبات ریاضی نشان داده شده است که زمانی که مقدار n بین ۱ و ۱۰ قرار گیرد مطلوب بودن الگو همدمای فرندلیش را تأیید می‌کند [۳۲]. از طرفی با مقایسه‌ی مقادیر ضریب تصحیح^(۱) (R^2) می‌توان نتیجه گرفت که هر دو الگو همدمای با توجه به داده‌های تجربی مناسب هستند. در شکل ۷ مراحل سنتز CSC[4]A-SiO₂ و چگونگی جذب یون‌های فلزی به‌طور شماتیک نشان داده شده است.

جدول ۴ ثابت‌های جذب لانگمیر و فرندلیش برای جذب یون Na⁺ با CSC[4]A-SiO₂

عامل‌های همدمای لانگمیر				عامل‌های همدمای فرندلیش		
q_0 (mg.g ⁻¹)	b (l.g ⁻¹)	R^2	R_L	K_f (mg.g ⁻¹)	n	R^2
۰٫۰۵۶۹	۷٫۶۳	۰٫۹۷۱۵	۰٫۷۲	۰٫۱۰۶	۱٫۵۱۲	۰٫۹۷۱۹

1. Correlation coefficients

رسم منحنی (C_e / q_0) بر حسب C_e خط مستقیمی می‌دهد که مقادیر q_0 و b از روی شیب و عرض از مبدا آن خط محاسبه می‌شوند (شکل ۵).



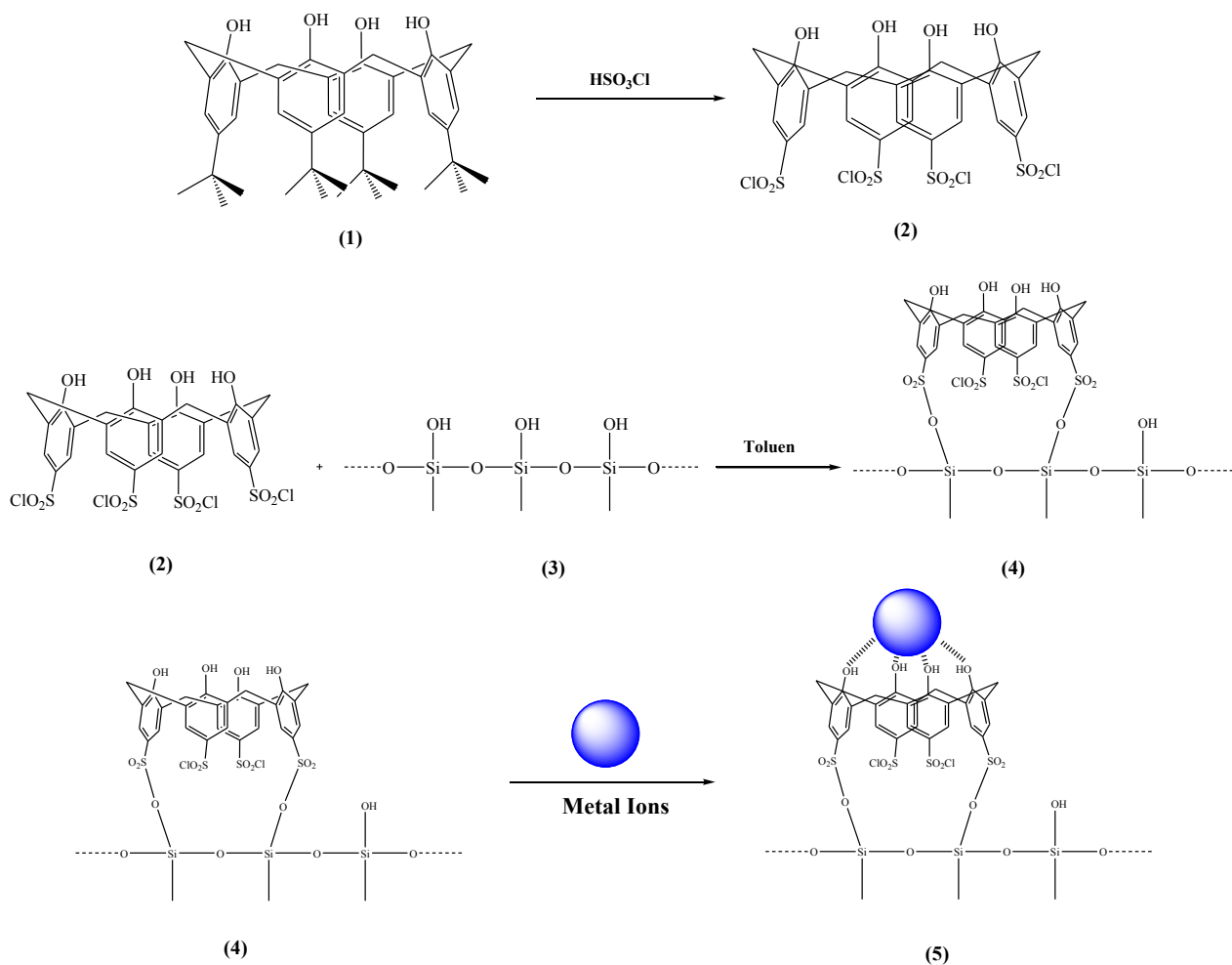
شکل ۵ منحنی همدمای لانگمیر برای حذف یون سدیم با CSC[4]A-SiO₂

نتیجه‌ها در جدول ۴ نشان داده شده است. به کارگیری همدمای لانگمیر، جذب تک لایه یون Na⁺ بر روی کاتالیست را تأیید می‌کند [۳۲].

به منظور بررسی مطلوب و یا نامطلوب بودن فرایند جذب ابتدا باید مقدار " R_L " که فاکتور جداسازی و مقدار ثابت بدون پس است را براساس رابطه‌ی زیر به‌دست آورد:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0}$$

در این معادله b ثابت لانگمیر بر حسب mg.l⁻¹ است. همان‌طور که در جدول ۴ دیده می‌شود مقدار $R_L = ۰٫۷۲$ است و این نشان‌دهنده‌ی مطلوب بودن شکل هم‌دما است. از الگوی همدمای فرندلیش نیز به‌منظور بررسی جذب یون Na⁺ استفاده شد. همدمای فرندلیش از معادله‌ی زیر پیروی می‌کند.



شکل ۷ مراحل سنتز $CSC[4]A-SiO_2$ و چگونگی جذب یون‌های فلزی به‌طور شماتیک

مناسبی جهت ایجاد برقراری پیوند با کاتیون‌های تک ظرفیتی به ویژه Na^+ از طریق برهم کنش‌های زوج - یونی است. از این‌رو، در واکنش‌های یون دوست به خوبی می‌توانند ایفای نقش کنند.

مراجع

- [1] Sheldon, R. A.; Downing, R. S.; Appl. Catal. A. Gen. 189, 163-183, 1999.
- [2] Struck, O.; Van Duynhoven, J. P. M.; Verboom, W.; Harkema, S.; Reinhoudt, D. N.; Chem. Commun. 1517-1518, 1996.
- [3] Floriani, C.; Floriani-Moro, R.; In Advances

نتیجه گیری

کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن طی یک مرحله و از طریق فرایند استری شدن بر روی سطح سیلیکاژل فعال شده پایدار شد. شناسایی ساختاری این سامانه ناهمگن جدید با استفاده از تجزیه عنصری، میکروسکوپ الکترونی روبشی و جذب - واجذب گاز N_2 انجام شد. تصویرهای به‌دست آمده از SEM، پیوند واحدهای کالیکس آرن بر روی سطح سیلیکاژل را به خوبی نشان داده است. اندازه‌گیری‌های به‌دست آمده از اسپکتروسکوپی جذب اتمی نشان داد که $CSC[4]A-SiO_2$ به عنوان یک سامانه ناهمگن دارای حفره‌ی

- in Organometallic Chemistry; Stone, F.G.A.; West, R.; Hill, A.F.; Academic Press: San Diego, 47, 2001.
- [4] Ludwig, R.; Fresenius, J. Anal. Chem. 367, 103-128, 2001.
- [5] Katz, A.; Coasta, P.; Lam, A.C.P.; Notestein, J.M.; J. Chem. Mater. 14, 3364-3368, 2002.
- [6] Tabakci, M.; J. Incl Phenom Macrocycl Chem. 61, 53-60, 2008.
- [7] Gubbuk, I.H.; Hatay, I.; Coskun, A.; Ersoz, M.; J. Hazardous Materials; 172, 1532-1537, 2009.
- [8] Huang, H.; Zhao, C.; Ji, Y.; Nie, R.; Zhou, P.; Zhang, H.; J. Hazardous Materials. 178, 680-685, 2010.
- [9] Arena, G.; Casnati, A.; Contino, A.; Mirone, L.; Sciotto, D.; Ungaro, R.; J. Chem. Soc. Chem. Commun. 2277, 1996.
- [10] K. Ohto, K.; Y. Tanaka, Y.; Inoue, K.; Chem. Lett. 647, 1997.
- [11] Xiao, X.Z.; Feng, Y.Q.; Da, S.L.; Zhang, Y.; Anal. Lett.; 33, 3355, 2000.
- [12] Sokolie, T.; Menyess, R.; Jira, T.; J. Chromatogr. A. 948, 309, 2002.
- [13] Sokolie, T.; Schonherr, J.; Menyess, R., Jira, T.; J. Chromatogr. A. 1021, 71, 2003.
- [14] Li, L.S.; Liu, M.; Da, S.L.; Feng, Y.Q.; Talanta. 63, 433, 2004.
- [15] Li, L.S.; Da, S.L.; Feng, Y.Q.; Liu, M.; J. Chromatogr. A. 1040, 53, 2004.
- [16] Sliwka-Kaszynska, M.; Jaszczolt, K.; Witt, D.; Rachon, J.; J. Chromatogr. A. 1055, 21, 2004.
- [17] Li, L.S.; Da, S.L.; Feng, Y.Q.; Liu, M.; Chem. J. Chin. Univ. 26, 241, 2005.
- [18] Sliwka-Kaszynska, M.; Jaszczolt, K.; Hoczyk, A.; Rachon, J. Chem. Anal. 51, 123, 2006.
- [19] Sliwka-Kaszynska, M.; Jaszczolt, K.; Kolodziejczyk, A.; Rachon, J. Talanta, 68, 1560, 2006.
- [20] Huai, Q.Y.; Zuo, Y.M.; Liq, J.; Chromatogr. Related Technol. 29, 801, 2006.
- [21] [Nabok, A. V.; Hassan, Ray, A.K.; Omar, O.; Kalchenko, V.I.; Sens. Actuators B. 45, 115-121, 1997.
- [22] Yang, X.; Johnson, S.; Shi, J.; Holesinger, T.; Swanson, B.; Sens. Actuators B. 45, 87-92, 1997.
- [23] Hayashida, O.; Shimizu, C.; Fujimoto, T.; Aoyama, Y.; Chem. Lett. 13-14, 1998.
- [24] Hassan, A. K.; Ray, A. K.; Nabok, A. V.; Davis, F.; Sens. Actuators B. 77, 638-641, 2001.
- [25] Chidambaram, M.; Curulla-Ferre, D.; Singh, A. P.; Anderson, B. G.; Journal of Catalysis. 220, 442-456, 2003.
- [26] Shimizu, K.; Hayashi, E.; Hatamachi, Kodama, Higuchi, T.; Satsuma, A.; Kitayama, Y.; J. Catalysis. 231, 131-138, 2005.
- [27] Mirji, S.A.; Halligudi, S.B.; Dhanashri, P.; Sawant, P.; Nalini E.; Jacob, E.; Patil, K.R.; Gaikwad, A.B.; Pradhan, S.D.; Applied Surface Science, 252, 4097-4103, 2006.
- [28] Guan a, M.; Liu a, W.; Shao b, Y.; Huang a, H.; Zhang, H.; Microporous and Mesoporous Materials, 123, 93-201, 2009.
- [29] Hogjie, W.; Jin, K.; Huijuan, L.; Jiuhui, Q.; J. Environmental Sciences. 21, 1473-1479, 2009.
- [30] Bond, G.C.; Heterogenous Catalysis: Principles and Applications, Oxford Science Publications, 1987.
- [31] Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscow, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J. Pure. Appl. Chem. 57, 603-618, 1984.
- [32] Tikhomirova, T.I.; Fadeeva, V.I.; Kudryavtsev, G.V.; Nesterenko, P.N.; Ivanov, V.M.; Savitchev, A.T.; Smirnova, N.S.; Sorption of noble-metal ions silica with chemically bonded nitrogen-containing ligands, Talanta, 38, 267-274, 1991.