

سنتز، مشخصه‌یابی و بهینه‌سازی پلیمرهای قالب‌یونی مغناطیسی برای حذف انتخاب‌پذیر سرب (II) و کروم (VI) از پساب فرایند تولید آمونیوم پرکلرات

محمد میرزایی^۱، سعید بابایی^{۲*}، سیدقربان حسینی^۳

۱- دانشجوی دکتری، ۲ و ۳- دانشیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

(تاریخ وصول: ۹۸/۲/۱۸، تاریخ پذیرش: ۹۸/۳/۱۳)

چکیده

در این پژوهش نوع جدیدی از پلیمرهای قالب‌یونی مغناطیسی انتخاب‌پذیر نسبت به یون‌های سرب (II) و کروم (VI) با استفاده از ذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$ به‌عنوان بستر، بنزونیل فنیل هیدروکسیل‌آمین و دیتیزون به ترتیب به‌عنوان لیگندهای عاملی یون‌های سرب و کروم، ۴-وینیل پیریدین به‌عنوان منومر عاملی، اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات به‌عنوان عامل شبکه‌ساز و ۲ و ۲'-آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل به‌عنوان آغازگر سنتز شدند. پلیمرهای قالب‌یونی توسط هیدروکلریک اسید ۲ مولار به‌عنوان محلول شوینده به‌دست آمد. بررسی ساختار شیمیایی، ریخت‌شناسی، رفتار حرارتی و مغناطیس‌پذیری پلیمرهای جاذب با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی روبشی، تجزیه وزن‌سنجی حرارتی و اندازه‌گیری پسماند مغناطیسی انجام شد. بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر جذب گونه‌ها شامل pH محیط، زمان جذب، نوع و غلظت محلول شوینده، زمان شویش و دمای جذب با استفاده از روش طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای انجام شد. نتایج به‌دست آمده نشان داد حداکثر مقدار ظرفیت جذب برای گونه‌های سرب و کروم به ترتیب ۹۲/۳ و ۹۶/۸ میلی‌گرم بر گرم در pH ۶ و ۳ در دمای ۴۰°C است. جاذب‌های سنتز شده دارای حداکثر گزینش‌پذیری بودند و به‌طور موفقیت‌آمیزی برای حذف این آلاینده‌ها از پساب‌های مراحل مختلف فرایند تولید آمونیوم پرکلرات به‌کار گرفته شدند.

واژه‌های کلیدی: پلیمر قالب‌یونی، سرب، کروم، پساب، آمونیوم پرکلرات.

Synthesis, Characterization and Optimization of Magnetic Ion Imprinted Polymers for Selective Removal of Pb(II) and Cr(VI) from Wastewater of Ammonium Perchlorate Production Process

M. Mirzaei, S. Babae^{*}, S. G. Hosseini

Malek Ashtsr University of Technology

(Received: 5/8/2019, Accepted: 6/3/2019)

Abstract

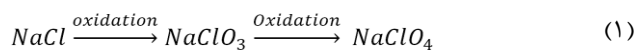
In this research a new type of magnetic Pb(II) and Cr(VI) ion-imprinted polymers were synthesized using $Fe_3O_4@SiO_2$ magnetic particles as supporter, benzoyl phenyl hydroxylamine and dithizone as ligands for Pb and Cr ions respectively, 4-vinyl pyridine as functional monomer, ethylene glycol dimethacrylate as crosslinker and 2,2'-azobis(isobutyronitrile) as the initiator. The ionic templates were achieved using HCl 2M as an eluent solution. The chemical structure, morphology, thermal behavior and magnetic properties of the sorbent polymers were evaluated using Fourier-transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, thermal gravimetric analysis and vibrating sample magnetometry methods. Optimization of affecting parameters of the adsorption of analytes (adsorption time, pH, kind and concentration of the eluent solution, elution time and temperature) were performed using flame atomic absorption spectroscopy method. The results showed that the maximum adsorption capacities for lead and chromium at 40 °C were 92.3 and 96.8 milligrams per gram at pH of 6 and 3 respectively. The synthesized sorbents had high selectivity and were successfully applied for these pollutants removing from waste waters in different stages of ammonium perchlorate production process.

Keywords: Ion Imprinted Polymer, Lead, Chromium, Wastewater, Ammonium Perchlorate.

۱- مقدمه

جامد شبیه به پلیمرهای قالب مولکولی، پلیمرهای قالب یونی (IIPs)^۱ هستند که به وسیله تشکیل کمپلکس بین یون فلزی با لیگاند مناسب و سپس پلیمریزاسیون در بستر مونومر - شبکه ساز تهیه می‌شوند. پلیمرهای قالب یونی به دلیل انتخاب پذیری زیاد، فاکتور تغلیظ بالا و پایداری شیمیایی مناسب برای حذف و پیش تغلیظ یون‌های مختلف معدنی، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۲]. به منظور افزایش سطح فعال و پایداری مکانیکی پلیمرهای قالبی سنتز آن‌ها بر روی ذرات Fe₃O₄ انجام می‌شود. علاوه بر این جداسازی آسان و سریع ذرات پلیمرهای قالبی از محیط با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی نیز از مزایای سنتز این پلیمرها بر بستر مغناطیسی Fe₃O₄ است [۲۳]. در این زمینه کیانی و همکاران پلیمر قالب یونی مغناطیسی گزینش پذیر نسب به یون سرب (II) را با استفاده از نانوذرات Fe₃O₄ به عنوان بستر مغناطیسی و ۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان به عنوان مونومر عاملی تهیه کردند. ظرفیت جذب جاذب سنتز شده ۱۷۱/۴ میلی گرم بر گرم گزارش شده است [۲۴]. همچنین حسن پور و همکاران پلیمر قالب یونی مغناطیسی شده گزینش پذیر نسبت به کروم (VI) را با استفاده از ۴- وینیل پیریدین به عنوان مونومر عاملی و ۲- هیدروکسی اتیل متاکریلات به عنوان کمک مونومر، بر بستر نانوذرات Fe₃O₄ اصلاح شده سنتز کردند. ظرفیت جذب جاذب تهیه شده ۳۹/۳ میلی گرم بر گرم به دست آمده است [۲۵].

در میان تمام اکسیدکننده‌های معدنی آمونیوم پرکلرات (NH₄ClO₄)، AP) به دلیل خصوصاتی همچون قابلیت بارگذاری به مقدار زیاد در پیشراندهای جامد مرکب - با توجه به تنوع اندازه و شکل ذرات کریستالی و همچنین قیمت تمام شده پایین - کاربرد زیادی پیدا کرده است. برای تولید صنعتی AP ابتدا سدیم کلرید به روش الکتروشیمیایی به سدیم کلرات و سپس سدیم کلرات نیز به صورت الکتروشیمیایی با استفاده از آند سرب دی‌اکسید و کاتد فولاد زنگ نزن به سدیم پرکلرات تبدیل می‌شود. در ادامه از واکنش آمونیوم کلرید با سدیم پرکلرات و کریستالیزاسیون محلول اشباع تولید شده، AP تولید می‌شود. واکنش‌های کلی تولید این ماده به طور خلاصه به صورت روابط (۱) و (۲) است.



استفاده از سدیم دی‌کرومات در فرآیند تولید سدیم کلرات و همچنین آندهای سرب دی‌اکسید، در تبدیل سدیم کلرات به سدیم پرکلرات، باعث ورود سرب و کروم به لجن باقیمانده از این فرآیندها می‌شود که حذف این عناصر آلاینده از پساب تولید شده از مهم‌ترین ضروریات اجرای فرآیند است [۲۶ و ۲۷].

در سال‌های اخیر آلودگی منابع آب به دلیل رشد فزاینده فعالیت‌های صنعتی افزایش چشمگیری داشته است [۱]. فلزات سنگین موجود در پساب‌های صنعتی از جمله اصلی‌ترین آلاینده‌های محیط زیست هستند. به دلیل عدم تجزیه و ورود این نوع از آلودگی‌ها به زنجیره غذایی، سلامت عمومی در معرض خطر قرار گرفته است [۲]. سرب و کروم از جمله مهم‌ترین فلزات سنگین آلاینده محیط زیست هستند. اصلی‌ترین منابع ایجاد سرب در طبیعت فعالیت‌های صنعتی همچون باتری‌سازی [۳]، آبکاری فلزات [۴]، چاپ و رنگ [۵]، نساجی [۶] و تولید مواد پراثری [۷] هستند. آلودگی زیست محیطی ناشی از کروم نیز به واسطه فعالیت‌های صنعتی همچون آبکاری، چرم‌سازی، نساجی و تولید مواد پراثری است [۸].

میزان سمیت کروم به حالت اکسایش این عنصر بستگی دارد [۹]. کروم (VI) به دلیل خاصیت اکسیدکنندگی قوی‌تر، حلالیت بالاتر در آب و باقی ماندن بدون تغییر در منابع آبی در مدت زمان طولانی، به مراتب سمی‌تر از کروم (III) است. میزان سمیت کروم (VI) در حدود ۱۰۰ برابر کروم (III) است [۱۰]. مقدار مجاز کروم (VI) و سرب (II) در آب آشامیدنی بر اساس اعلام آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا (USEPA)^۱ به ترتیب ۵۰ و ۱۵ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است [۱۱ و ۱۲]. روش‌های اندازه‌گیری دستگاهی مانند طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای برای تعیین مقادیر عناصر فلزی کاربرد گسترده‌ای دارند. با این حال به دلیل وجود مقادیر ناچیز این عناصر در نمونه‌های مختلف و همچنین پیچیدگی بافت نمونه‌ها، پیش تغلیظ آن‌ها قبل از اندازه‌گیری‌های دستگاهی لازم است [۱۳].

تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف و یا پیش تغلیظ فلزات سنگین از نمونه‌های حقیقی مورد استفاده قرار گرفته است. برخی از این روش‌ها شامل استخراج مایع - مایع [۱۴]، میکرواستخراج فاز مایع [۱۵]، استخراج با فاز جامد [۱۶]، هم‌رسوبی [۱۷] و استخراج نقطه ابری [۱۸] هستند. از میان روش‌های فوق استخراج فاز جامد به دلیل فاکتور تغلیظ بالا، هزینه پایین و سهولت انجام، بیشترین استفاده را داشته است. با این حال اکثر جاذب‌های فاز جامد دارای محدودیت انتخاب پذیری برای آنالیت مد نظر هستند. برای غلبه بر این مشکل در بعضی فرآیندهای جداسازی دیگری نیز علاوه بر استفاده از جاذب انجام می‌شود که منجر به صرف هزینه و زمان بیشتر آنالیز خواهد شد [۲۰].

در بین جاذب‌های فاز جامد، پلیمرهای قالب مولکولی (MIPs)^۲ برای جداسازی انتخاب پذیر ترکیبات آلی و معدنی از نمونه‌های آبی به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۱]. یکی از انواع جاذب‌های فاز

3- Ion Imprinted Polymers

1- US Environmental Protection Agency

2- Molecularly Imprinted Polymers

کروم)، انجام شد. جهت شناسایی پلیمرهای قالب یونی، از طیف‌سنج تبدیل فوری مادون قرمز (FT-IR) مدل 8400S شرکت Shimadzu میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل JSMT 300-A شرکت JEOL، تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) مدل STA-780 شرکت Redcroft Stanton و اندازه‌گیری پسماند مغناطیسی (VSM) مدل EZ VSM شرکت Microsense استفاده شد. تنظیم pH محلول‌ها نیز به کمک دستگاه pH متر مدل M.Lab-827 شرکت Metrohm انجام شد. از حمام فراصوت ۳ لیتری مدل P30H شرکت ELMA برای همگن‌سازی نمونه‌ها استفاده شد.

۲-۳- سنتز ذرات مغناطیسی آهن اکسید- سیلیس

در مرحله اول ذرات اکسید آهن سوپرپارامغناطیس به روش هم‌رسوبی تهیه شدند [۲۸]. برای این منظور ابتدا مقدار ۲/۹۲ گرم $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و ۰/۱۵ گرم نمک $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ را جداگانه در ۲۰ میلی‌لیتر آب حل کرده سپس دو محلول به هم اضافه و به مدت دو دقیقه در حمام فراصوت با سرعت ۸۰۰ rpm توسط همزن مکانیکی به هم زده شدند. پس از آن ۲۰ میلی‌لیتر محول آمونیاک (۳۷٪) قطره قطره به محلول اضافه تا pH=۱۱ گردد. محلول تهیه شده به مدت یک ساعت در دمای اتاق و سپس به مدت ۶ ساعت در دمای 100°C هم زده و رسوب قهوه‌ای تشکیل شده توسط یک آهن‌ربای خارجی جدا گردید. رسوب حاصل چندین بار با آب شستشو داده شد تا pH محلول به ۷ برسد. در ادامه میکروکره‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ به روش سل-ژل تهیه شدند. برای این منظور مقدار ۱/۵ گرم از ذرات مغناطیسی تهیه شده از مرحله قبل، توسط امواج فراصوت در ۳۰۰ میلی‌لیتر از مخلوط اتانول و آب مقطر (۴:۱، v/v) به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد تا به صورت یکنواخت در کل محلول پخش شود. پس از آن ۱۵ میلی‌لیتر از محلول آمونیاک و ۳/۱ میلی‌لیتر از TEOS به صورت هم‌زمان به ظرف واکنش اضافه و به مدت ۱۲ ساعت در دمای 40°C نگه داشته شد. به منظور فعال کردن سطح میکروکره‌ها، ۰/۸ گرم از $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ تهیه شده در ۱۰۰ میلی‌لیتر کلریک اسید (۱۰٪) پخش شده و به مدت ۶ ساعت رفلاکس گردید. در نهایت رسوب حاصل توسط آهن‌ربا جمع‌آوری و پس از شستشو با اتانول و آب مقطر در دمای 60°C خشک شد.

۲-۴- سنتز میکروکره‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ عامل‌دار

در این مرحله و برای فعال‌سازی سطح $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ مقدار ۲ گرم از

در این تحقیق به منظور حذف و استخراج انتخاب‌پذیر یون‌های سرب (II) و کروم (VI)، پلیمرهای قالب‌یونی مغناطیسی با لیگاندهای جدید بنزوئیل فنیل هیدروکسیل آمین و دیتیزون سنتز و برای حذف این آلاینده‌ها از پساب آمونیوم پرکلرات به کار گرفته شدند. آزمایش‌های بهینه‌سازی برای بررسی جذب و واجذب توسط پلیمرهای سنتز شده با استفاده از روش طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای برای تعیین کمی یون‌های مدنظر در مقیاس میکروگرم بر لیتر انجام شدند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این تحقیق از دو نمک $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ برای تهیه ذرات مغناطیسی آهن Fe_3O_4 استفاده شد. برای تهیه ذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ از تترااتیل ارتوسیلیکات (TEOS)^۱، تری‌متیل آمین، ۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APS)^۲ و مالتیک آنیدرید استفاده شد. برای تشکیل کمپلکس سرب از لیگاند بنزوئیل فنیل هیدروکسیل آمین (BPHA)^۳ و سرب نیترات استفاده شد. تشکیل کمپلکس کروم نیز با استفاده از لیگاند دیتیزون^۴ و پتاسیم دی کرومات انجام شد. ۴- وینیل پیریدین (4-VP)^۵ به‌عنوان مونومر، اتیلن‌گلیکول دی‌متاکریلات (EGDMA)^۶ به‌عنوان پیوند دهنده عرضی و ۲و۲- آزوبیس ایزوبوتیرو نیتریل (AIBN)^۷ به‌عنوان آغازگر مورد استفاده قرار گرفتند. از محلول‌های نیتریک اسید (HNO_3)، کلریک اسید (HCl) و استیک اسید (HOAC) برای خارج ساختن یون هدف استفاده شد. اتانول، دی‌متیل فرامید (DMF)^۸ و آمونیاک در مراحل مختلف سنتز بستر مغناطیسی و پلیمرهای قالب‌یونی به کار گرفته شدند. محلول‌های استاندارد یون سرب و کروم با غلظت 1000 mg L^{-1} به ترتیب از نمک‌های $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ و $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ به‌صورت جداگانه در محیط اسیدی (pH=۴) تهیه شدند. در تمامی مراحل آزمایش‌ها از آب دی‌یونیزه استفاده گردید. کلیه مواد از شرکت‌های مرک و سیگما آلدريج تهیه شدند.

۲-۲- تجهیزات

اندازه‌گیری گونه‌ها توسط سامانه جذب اتمی شعله‌ای (FAAS)^۹ مدل Spectra A-20 شرکت Varian با لامپ کاتد توخالی (جریان ۱۰ mA، پهنای باند ۰/۵ nm و طول موج ۲۸۳/۳ nm برای سرب) و (جریان ۲۵ mA، پهنای باند ۰/۷ nm و طول موج ۳۵۷/۹ nm برای

10- Fourier Transform Infrared Spectroscopy
11- Scanning Electron Microscope
12- Thermogravimetric Analysis
13- Vibrating Sample Magnetometer

1- Tetraethyl Orthosilicate
2- 3-Aminopropyl)Triethoxysilane
3- N-Benzoyl-N-Phenyl Hydroxyl Amine
4- Dithizone
5- 4-Vinylpyridine
6- Ethylene Glycol Dimethacrylate
7- 2,2'-Azobisisobutyronitrile
8- Dimethyl Formamide
9- Flame Atomic Absorption Spectrometry

برای تهیه پلیمر قالب‌گیری نشده مغناطیسی (M-NIP)^۲، تمام مراحل ذکر شده در بالا، با تفاوت عدم افزایش یون‌های سرب و کروم به محلول‌های متناظر، انجام شد.

۲-۶- فرآیند جذب / واجذب

به منظور رسیدن به شرایط بهینه، آزمایش‌های جذب / واجذب یون‌های سرب و کروم بر روی پلیمرهای قالب‌یونی سنتزی به‌صورت بچ با استفاده از یک همزن با دور ۲۰۰ rpm انجام شد. pH محیط با استفاده از محلول‌های ۰/۱ مولار HCl یا NaOH تنظیم شد. پس از جذب تعادلی یون‌های هدف بر روی Cr-MIIP و Pb-MIIP، پلیمرهای قالب‌یونی مغناطیسی توسط آهن‌ربا از محیط جدا و به‌وسیله مقدار مشخص از حلال‌های مناسب با غلظت بهینه شویش شدند. به منظور ردیابی خروج یون‌های هدف از بستری پلیمری، از روش دستگاهی FAAS استفاده شد. برای تمامی آزمایش‌ها ۵۰ mg از پلیمر قالب‌یونی خشک مورد استفاده قرار گرفت. در کلیه مراحل بهینه‌سازی، از محلول‌های سرب و کروم با غلظت 1 mg L^{-1} استفاده شد. ظرفیت جذب پلیمرهای سنتزی، بر اساس فاکتورهای مؤثر بر جذب، مطابق رابطه (۱) به‌دست می‌آید. در رابطه (۱)، q (mg g⁻¹) ظرفیت جذب، C_i (mg L⁻¹) غلظت اولیه یون هدف، C_f (mg L⁻¹) غلظت نهایی یون هدف پس از استخراج، V (L) حجم محلول و m (gr) وزن جاذب است. همچنین در روابط (۲ تا ۴) نیز k_d (L g⁻¹) ضریب توزیع یون هدف، k ضریب انتخاب‌پذیری و k' ضریب انتخاب‌پذیری نسبی هستند.

$$q = (C_i - C_f) / m \times V \quad (1)$$

$$K_d = q / C_f \quad (2)$$

$$k = \frac{K_d(\text{یون هدف})}{K_d(\text{یون مزاحم})} \quad (3)$$

$$k' = k_{\text{MIIP}} / k_{\text{MNIP}} \quad (4)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی پلیمرهای سنتزی

۳-۱-۱- بررسی ساختار

بررسی ساختار پلیمرهای سنتز شده توسط روش FT-IR انجام شد. برای این منظور طیف‌های مغناطیسی آهن پوشش یافته با سیلیکا (Fe₃O₄@SiO₂) همراه با پلیمرهای قالب‌یونی بعد از حذف یون‌های سرب و کروم گرفته شد. در شکل (۱) طیف Fe₃O₄@SiO₂، طیف Pb-MIIP بعد از حذف یون سرب و طیف Cr-MIIP بعد از حذف کروم نشان داده شده است. در شکل (۱-a)، ظهور پیک در ناحیه ۵۸۰ cm⁻¹ مربوط به پیوند Fe-O است. ارتعاش کششی مربوط به Si-O-Si در

آن به ۵۰ میلی‌لیتر تولوئن اضافه شد. سپس با افزایش ۲۰ میکرولیتر تری‌متیل‌آمین و ۱۲ میلی‌لیتر APS واکنش ادامه یافت. پس از قرار گرفتن مخلوط در جو نیتروژن و دمای ۱۱۰°C به مدت ۱۲ ساعت ترکیب مورد نظر سنتز شد. میکروکره‌های عامل‌دار شده با گروه‌های آمینی (Fe₃O₄@SiO₂-APS) توسط آهن‌ربا از محلول جدا شده و پس از شستشو با تولوئن در دمای ۳۵°C در آن خلأ خشک شدند. برای تهیه ذرات Fe₃O₄@SiO₂-APS-MA، ۱/۵ گرم از Fe₃O₄@SiO₂-APS و ۲/۵ گرم مالیک انیدرید به ۵۰ میلی‌لیتر DMF اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفت. فاز جامد توسط آهن‌ربا جدا و به ترتیب توسط DMF و اتانول شسته شد و پس از خشک شدن در آن خلأ (۳۵°C و ۳ ساعت) برای سنتز پلیمر قالب‌یونی مغناطیسی شده مورد استفاده قرار گرفت.

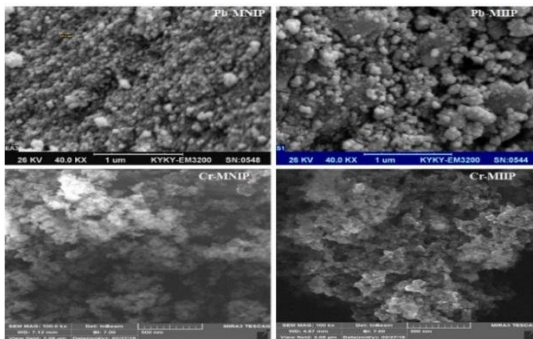
۲-۵- سنتز پلیمرهای قالب‌یونی مغناطیسی

در جدول (۱) مقادیر اجزای تشکیل‌دهنده پلیمرهای قالب‌یونی شده مغناطیسی یون‌های سرب (Pb-MIIPs)^۱ و کروم (Cr-MIIPs)^۲ شامل یون هدف (سرب نیترات و پتاسیم دی‌کرومات)، مونومر عاملی 4-VP عامل کمپلس‌دهنده (BPHA برای یون سرب و دیتیزون برای یون کروم)، شبکه‌ساز EGDMA و آغازگر AIBN آورده شده است. فرآیند کلی سنتز پلیمرهای قالب‌یونی به این ترتیب است که ابتدا یون هدف با عامل کمپلکس‌کننده و مونومر عاملی در ۲۵ میلی‌لیتر حلال بی‌اثر DMF برای یون سرب و اتانول برای یون کروم) در یک ظرف مناسب به مدت ۱۲ ساعت هم‌زده شدند. بعد از آن، ۰/۵ گرم از ذرات مغناطیسی عامل‌دار شده (Fe₃O₄@SiO₂-APS-MA)، ۸ میلی‌مول EGDMA و ۰/۱ میلی‌مول از AIBN به محلول بالا اضافه و اجازه داده شد واکنش پلیمریزاسیون به مدت ۲۴ ساعت تحت جو نیتروژن و دمای ۶۰°C کامل شود. به منظور خارج‌سازی گاز اکسیژن که در فرآیند رادیکالی تداخل ایجاد می‌کند، قبل از افزودن AIBN، گاز نیتروژن داخل مخلوط پلیمریزاسیون دمیده شد و سپس گازهای موجود درون سامانه به کمک پمپ خلأ خارج شد. محصولات نهایی توسط آهن‌ربا جدا شده و با حلال‌های مناسب شسته شدند تا واکنش‌گرهای عمل‌نکرده حذف شوند. به منظور ردیابی و اطمینان از خروج یون‌های هدف از بستر پلیمرهای سنتزی، پس از شویش با حلال مد نظر، از روش دستگاهی FAAS استفاده شد.

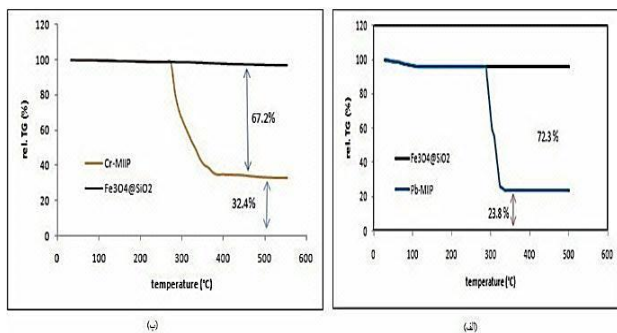
جدول ۱- مقدار مولی واکنشگرها در تهیه Cr-MIIP و Pb-MIIP

پلیمر قالب‌یونی	یون هدف (mmol)	4-VP (mmol)	BPHA (mmol)	دیتیزون (mmol)	EGDMA (mmol)	AIBN (mmol)
Pb-MIIP	Pb (II)	۲	۴	-	۸	۰/۱
Cr-MIIP	Cr (VI)	۲	-	۶	۸	۰/۱

نمودارهای تجزیه حرارتی پلیمرهای Cr-MIIP و Pb-MIIP در شکل (۳) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، به ترتیب کاهش ۷۲/۳ درصدی و ۶۷/۲ درصدی در وزن‌های مربوط به Pb-MIIP و Cr-MIIP در محدوده ۲۸۰°C تا ۳۰۰°C وجود دارد که مربوط به جدایش ترکیبات آلی از جمله APS، مالتیک انیدرید و لایه پلیمری می‌باشد. وزن باقیمانده در گرم‌انگاشت‌های Pb-MIIP و Cr-MIIP را می‌توان به ذرات مغناطیسی Fe₃O₄@SiO₂ با پایداری دمایی بالا نسبت داد. مقدار Fe₃O₄@SiO₂ کپسوله شده در Pb-MIIP و Cr-MIIP بر اساس تجزیه TGA، به ترتیب ۲۳/۸ و ۳۲/۴ درصد است.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به الف) پلیمر متخلخل Pb-MIIP و غیر متخلخل Pb-MNIP و ب) پلیمر متخلخل Cr-MIIP و غیر متخلخل Cr-MNIP.

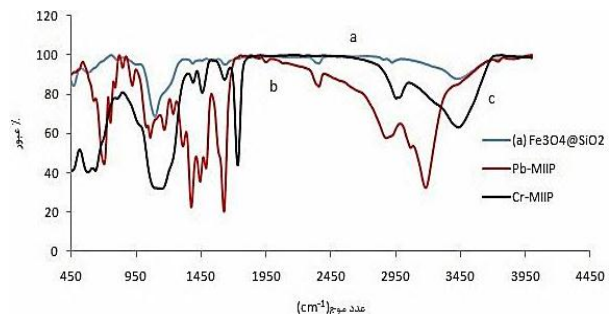


شکل ۳- گرم‌انگاشت‌های وزن‌سنجی حرارتی الف) Pb-MIIP و ب) Cr-MIIP.

۳-۱-۴- اندازه‌گیری پسماند مغناطیسی

بررسی میزان مغناطیس‌پذیری (VSM) پلیمرهای قالب‌یونی مغناطیسی با استفاده از روش اندازه‌گیری پسماند مغناطیسی انجام شد. با تغییر در سطح ذرات مغناطیسی (شامل اصلاح سطح و سنتز پلیمر روی آن‌ها)، با حداکثر خاصیت مغناطیسی در حالت خالص، از شدت مغناطیس‌پذیری آن‌ها کاسته می‌شود. این کاهش مغناطیسی ذرات آهن دلیلی بر اصلاح سطح ذرات است. برای بررسی مغناطیس‌پذیری Pb-MIIP، Cr-MIIP تهیه شده و مقایسه آن با Fe₃O₄ و Fe₃O₄@SiO₂ در اندازه‌گیری پسماند مغناطیسی در یک میدان مغناطیسی اعمالی در دمای محیط و با وسعت میدان از ۱۰۰۰۰- تا ۱۰۰۰۰+ اورستد انجام گرفت.

ناحیه ۱۱۵۰ Cm⁻¹ در هر سه طیف نشان می‌دهد که Fe₃O₄@SiO₂ در داخل ساختار جاذب‌ها نیز قرار گرفته است. ظهور پیک در ناحیه ۲۹۵۴ Cm⁻¹ مربوط به گروه‌های متیلن (C-H) ناشی از تشکیل پلیمر بوده و وجود این پیک تأییدی بر روند درست پلیمریزاسیون است. حضور پیک گروه کربونیل شکل (b-1) در ۱۷۳۰ Cm⁻¹ نشان دهنده حضور توام لیگاند (BPHA) و شبکه‌ساز در ساختار Pb-MIIP است. برای اثبات حضور لیگاند در ساختار پلیمر، باید به‌طور هم‌زمان پیک مربوط به گروه هیدروکسی (O-H) و (C-N) در طیف مشاهده گردد که وجود پیک‌های ظاهر شده در اعداد موجی ۳۲۰۵ Cm⁻¹ (O-H)، ۱۴۵۰ Cm⁻¹ و ۱۳۸۰ Cm⁻¹ مربوط به (C-N) مؤید این مطلب می‌باشد. همچنین پیک پهن در ناحیه ۲۸۸۵ Cm⁻¹ نشان دهنده فرکانس ارتعاشی پیوند یگانه کربن با هیدروژن است که در ساختار APS حضور دارد. در شکل (c-1) نیز پیک‌های ظاهر شده در اعداد موجی ۱۳۸۷ Cm⁻¹ و ۱۱۴۳ Cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی C-N بوده که نشانگر وجود لیگاند دیتیزون در ساختار پلیمر Cr-MIIP است.



شکل ۱- طیف‌های مادون قرمز a: Fe₃O₄@SiO₂; b: Pb-MIIP و c: Cr-MIIP.

۳-۱-۲- مطالعه ریخت‌شناسی

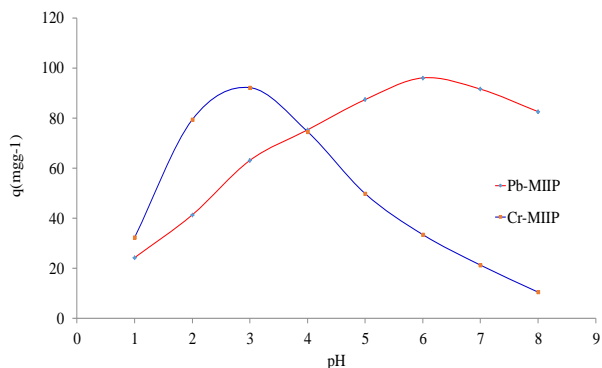
ریخت‌شناسی ذرات پلیمری توسط روش SEM مطالعه گردید. در شکل (۲-الف و ب) تصاویر SEM مربوط به پلیمرهای قالب‌یونی شده و قالب‌یونی نشده یون سرب (Pb-MNIP و Pb-MIIP) و یون کروم (Cr-MIIP و Cr-MNIP) دیده می‌شوند.

همان‌طور که از تصاویر شکل (۲) مشخص است، ساختار پلیمرهای قالب‌یونی مغناطیسی هر دو یون نسبت به ساختمان پلیمرهای قالب‌یونی نشده مربوطه نامنظم‌تر و متخلخل‌تر است. این موضوع را می‌توان به ایجاد حفره‌های انتخاب‌پذیر یون‌های هدف و خروج آن‌ها با استفاده از محلول‌های شوینده از پلیمرهای متناظر ارتباط داد. وجود این ساختارهای متخلخل منجر به افزایش سطح مؤثر پلیمرهای سنتزی در برهم‌کنش با محلول‌های آبی حاوی یون هدف و در نتیجه افزایش قابل ملاحظه جذب یون‌های سرب و کروم می‌شود.

۳-۱-۳- تجزیه گرمایی (TGA)

رفتار حرارتی و تعیین میزان مواد آلی پوشش یافته روی بستر Fe₃O₄@SiO₂ توسط مطالعات تجزیه گرمایی مشخص می‌شود [۲۹].

پایدار قرار دارند. علاوه بر این در pH های پایین به دلیل پروتونه شدن هترواتم نیتروژن موجود در ساختار دیتیزون بیشترین مقدار گونه آنیونی Cr(VI) بر روی Cr-MIIP جذب می‌شود [۳۰]. بر اساس نتایج به دست آمده pH بهینه برای جذب کروم ۳ است.



شکل ۵- تأثیر pH محیط بر میزان جذب گونه‌های سرب و کروم توسط Cr-MIIP و Pb-MIIP.

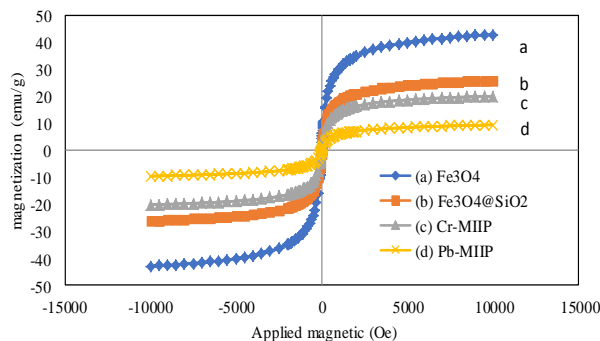
۳-۲-۲- زمان جذب

برای تعیین مدت زمان لازم برای جذب یون‌های هدف، میزان جذب پلیمرهای قالب یونی در محدوده زمانی ۱۰-۱ دقیقه مورد آزمایش قرار گرفتند. پس از برهم کنش‌های جداگانه و اتمام مراحل جذب-شویش، میزان ظرفیت جذب گونه‌ها طبق اندازه‌گیری‌های FAAS محاسبه و از طریق آن زمان بهینه جذب در ساختارهای پلیمری متناظر به دست آمد. بر اساس نمودارهای حاصله در شکل (۶) زمان‌های به ترتیب ۷ و ۴ دقیقه برای استخراج یون‌های سرب و کروم از محلول‌های آبی کافی است. زمان جذب به نسبت سریع یون‌های مدنظر در سایت‌های موجود در پلیمرهای قالب یونی احتمالاً به دلیل وجود لایه نازک پلیمری بر بستر ذرات مغناطیسی اصلاح شده است.

۳-۲-۳- نوع و غلظت محلول شوینده

جهت تعیین نوع محلول شوینده برای خروج یون‌های هدف از ساختار پلیمرهای قالب یونی مغناطیسی از محلول‌های HNO₃، HCl و HOAC با غلظت ۲ مولار، مخلوط HCl-HOAC (۱ و ۲ مولار) و HCl-HNO₃ (۱ و ۲ مولار) استفاده شد. نتایج تجزیه‌ای این بررسی با روش FAAS در شکل (۷) آورده شده است. مطابق شکل، HCl بهتر از سایر محلول‌ها، برای شویش کاتیون‌های مورد نظر کارایی داشته است. در مرحله بعد و جهت تعیین غلظت بهینه، مقدار ۱۰ mL از محلول HCl با غلظت‌های متفاوت مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج تجزیه‌ای غلظت نیز در شکل (۸) نشان داده شده است. با توجه به نتایج حاصله در شکل‌های (۷) و (۸)، محلول HCl با غلظت ۲ مولار بهترین انتخاب برای شویش یون‌های سرب و کروم از پلیمر قالب یونی مرتبط بوده است.

مطابق شکل (۴)، حلقه پسماند برای تمامی نمونه‌ها به‌طور کامل برگشت پذیر است که این مطلب نشان می‌دهد ذرات پلیمری سنتز شده، خاصیت سوپرپارامغناطیسی دارند. مقدار اشباع‌شدگی مغناطیسی در نمودارهای شکل نیز دیده می‌شود به ترتیب ۹/۵، ۲۰/۲، ۲۶ و ۴۳ emu g⁻¹ است.



شکل ۴- منحنی‌های مغناطیسی‌پذیری a: Fe₃O₄; b: Fe₃O₄@SiO₂; c: Cr-MIIP و d: Pb-MIIP.

۳-۲-۳- بهینه‌سازی عوامل مؤثر

۳-۲-۱- pH

یکی از عوامل مؤثر در جذب یون هدف توسط پلیمرهای قالب یونی، pH محلول است. برای اطمینان از عدم تشکیل رسوب در شرایط قلیایی، آزمایش‌های جذب سرب و کروم در pH های از ۱ تا ۸ بررسی شد. بر این اساس چندین آزمایش همراه با ۵۰ mg از پلیمر قالب یونی و ۲۵ mL از محلول آبی آنالیت با غلظت ۱ μg mL⁻¹ انجام گردید. پس از جذب گونه‌های سرب و کروم در pH های مختلف، پلیمرها جدا و با محلول مناسب شسته شدند. سپس میزان جذب آنالیت‌ها توسط دستگاه FAAS اندازه‌گیری گردید. نتایج این بررسی در شکل (۵) نشان داده شده است. مطابق شکل، pH بهینه برای حداکثر جذب سرب توسط پلیمر قالب یونی برابر با ۶ است. زیرا با افزایش pH محیط، پیوندهای BPHA در Pb-MIIP، در حضور گروه‌های هترواتم دهنده گروه‌های اکسیژن در BPHA و مونومر عاملی 4-VP، با فلز سرب بیشتر شده و بنابراین بازدهی جذب بالا می‌رود. در pH های کمتر، گروه‌های هترواتم دهنده اکسیژن پروتونه شده و بنابراین میزان جذب سرب بر روی بستر پلیمر کاهش می‌یابد. در pH های بالاتر از ۶ نیز حضور گروه‌های هیدروکسیل در محلول موجب مزاحمت و نوعی احاطه یون‌های سرب شده و بنابراین جذب آن بر روی جاذب مجدد کاهش یافته است.

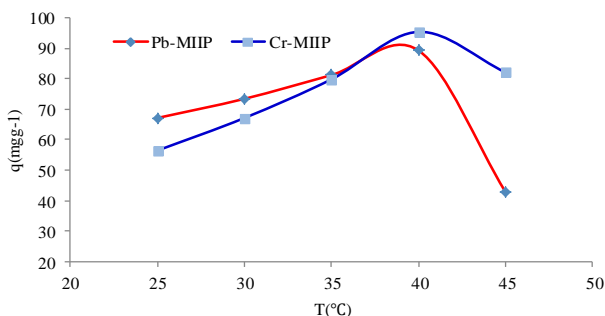
در مورد کروم بر اساس روابط تعادلی یونی، گونه‌های Cr₂O₇²⁻ و HCrO₄⁻ در گستره pH=۲-۶ به‌صورت پایدار وجود دارند. همچنین در pH های پایین‌تر از ۲ و CrO₄²⁻ نیز در pH=۶/۸ در حالت

۳-۲-۵- دمای جذب

برای تعیین مقدار دمای بهینه برای جذب حداکثر یون‌های هدف، میزان جذب پلیمرهای قالب‌یونی در محدوده دمایی ۲۵-۴۵ درجه سلسیوس مورد آزمایش قرار گرفتند. پس از مراحل جذب-شویش، نتایج تأثیر دما بر میزان جذب طبق اندازه‌گیری‌های FAAS در شکل (۱۰) آمده است. مطابق شکل، ظرفیت جذب یون‌های سرب و کروم با افزایش دما از ۲۵°C تا ۴۰°C افزایش یافته و پس از آن کاهش یافته است. این پدیده را می‌توان به پدیده تورم پلیمری ارتباط داد [۲۹]. در دمای بالا، سازه و هندسه حفرات در ساختار پلیمر تغییر کرده و با اندازه یون‌های هدف همخوانی نداشته، بنابراین ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. بنابراین بهترین عملکرد پلیمرهای سنتزی در جذب یون‌های مدنظر در دمای ۴۰°C است.

۳-۳- اندازه‌گیری ظرفیت جذب

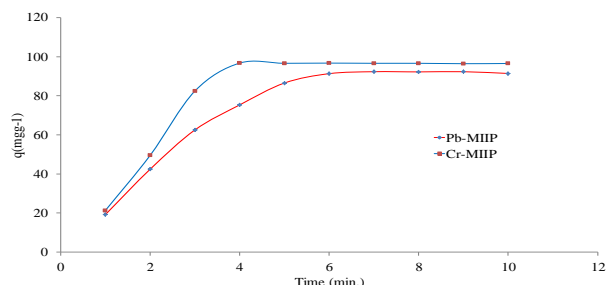
جهت تعیین حداکثر ظرفیت جذب، ۵۰ mg از پلیمرهای قالب‌یونی همراه با محلول‌های ۲۰۰ mg L⁻¹ از سرب و کروم به‌صورت جداگانه در شرایط بهینه با سه بار تکرار، بررسی شدند. در هر مرتبه بر اساس محاسبه اختلاف غلظت بین محلول اولیه و محلول شستشو (زیر صافی) مقدار حداکثر ظرفیت جذب به‌دست آمد. طبق نتایج حاصل، حداکثر ظرفیت جذب Pb-MIIP و Cr-MIIP برای یون‌های سرب و کروم به ترتیب برابر با ۹۲/۳ و ۹۶/۸ میلی‌گرم بر گرم حاصل به‌دست آمد. همچنین میزان جذب پلیمرهای قالب‌یونی نشده مغناطیسی (Pb-MNIP و Cr-MNIP) در شرایط مشابه به ترتیب برابر با ۳۸/۹ و ۳۶/۲ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد.



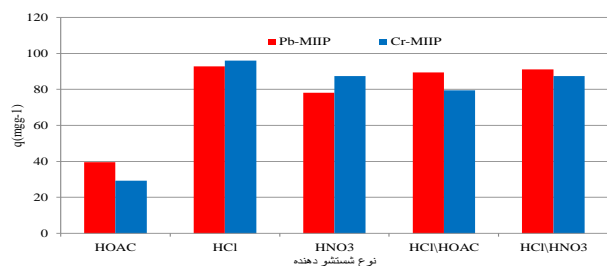
شکل ۱۰- نمودارهای تأثیر دما در جذب سرب-کروم توسط Pb-MIIP و Cr-MIIP.

۳-۴- انتخاب‌پذیری

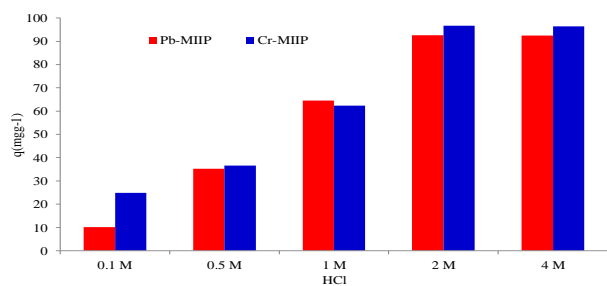
در پلیمرهای قالب‌یونی، حفره انتخاب‌پذیر نسبت به یون هدف پس از خروج یون از ساختار شبکه پلیمری به وجود می‌آید. میزان جذب حفره‌ها بر اساس اندازه و نوع برهم‌کنش یون با لیگاند است. برای اثبات انتخاب‌پذیر بودن پلیمر قالب‌یونی سرب، جذب یون‌های K⁺، Na⁺، Mg²⁺، Ca²⁺، Ni²⁺ و Cr⁶⁺ توسط Pb-MIIP و Pb-MNIP بررسی شد.



شکل ۶- بهینه‌سازی زمان جذب برای Pb-MIIP و Cr-MIIP.



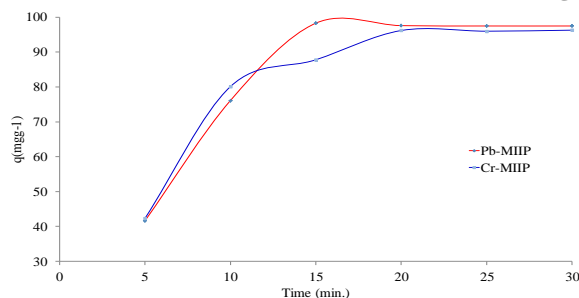
شکل ۷- تأثیر نوع محلول برای شویش Pb-MIIP و Cr-MIIP.



شکل ۸- اثر غلظت HCl جهت شویش Pb-MIIP و Cr-MIIP.

۳-۲-۴- زمان شویش

زمان شویش، مدت زمان مورد نیاز جهت از بین بردن برهم‌کنش میان یون هدف با لیگاند و مونومرهای عاملی در پلیمر قالب‌یونی است. در این زمان خروج یون هدف از سایت‌های قالب شده در ساختار پلیمر مغناطیسی حداکثر است. بر این اساس مدت‌های زمانی در محدوده ۳۰-۵ دقیقه مورد آزمایش قرار گرفتند. بر اساس نتایج تجزیه‌ای و مطابق منحنی‌های حاصله در شکل (۹)، زمان‌های ۱۵ و ۲۰ دقیقه به ترتیب برای خروج یون‌های سرب و کروم از ساختار جاذب پلیمری کافی است.



شکل ۹- نمودار بهینه‌سازی زمان برای شویش Pb-MIIP و Cr-MIIP.

۳-۵- خصوصیات تجزیه‌ای

برای تعیین حد تشخیص^۱ پلیمرهای قالب‌یونی تهیه شده مقدار ۰/۲ گرم از Cr-MIIP و Pb-MIIP به‌طور جداگانه و هر کدام ۷ بار در شرایط بهینه شده مربوطه در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول شاهد قرار داده شدند. با توجه به محاسبات انجام شده بر اساس رابطه $CLOD = 3S_b/m$ ، که در آن m شیب منحنی کالیبراسیون و S_b سیگنال نمونه شاهد است، مقدار حد تشخیص برای Cr-MIIP و Pb-MIIP به ترتیب ۰/۳ و ۱/۸ میکروگرم بر لیتر به‌دست آمد. همچنین دقت روش نیز با انجام ۷ مرحله تکرار جذب پلیمرهای سنتز شده در محلول‌های استاندارد در شرایط بهینه برای Cr-MIIP و Pb-MIIP به ترتیب ۲/۴ و ۲/۳ درصد محاسبه شد.

۳-۶- کاربرد روش

تمامی مخازن مورد استفاده در فرآیند تولید آمونیوم‌پرکلرات از جنس استیل زنگ نزن و آندها و کاتدهای مورد استفاده نیز از جنس دی اکسید سرب و مخلوط اکسیدهای فلزی هستند. همچنین آب مورد استفاده در فرآیند نیز آب نرم صنعتی است. بر این اساس در پساب تولید شده از فرآیند انواع یون‌های معدنی شامل آهن، سرب، کروم، نیکل، مس، سولفات، فسفات و مشتقات آن‌ها وجود دارند. جهت بررسی کارایی پلیمرهای قالب‌یونی سنتزی در حذف و استخراج یون‌های سرب و کروم در نمونه‌های حقیقی مد نظر، سه نمونه پساب از مراحل مختلف فرآیند تولید AP مورد استفاده قرار گرفت. برای آماده‌سازی نمونه‌ها پس از هم‌زدن محلول به مدت ۱۵ دقیقه در حمام فراصوت، مقدار ۵ mL از آن ابتدا توسط فیلتر سلولز استات (۰/۴۵ میکرون) صاف و سپس در ۵ میلی‌لیتر HNO_3 غلیظ حل شد تا تمامی سرب در نمونه تبدیل به سرب (II) گردد. در این محیط اسیدی کروم (VI) نیز به‌صورت پایدار حضور خواهد داشت.

پس از فیلتراسیون مجدد و رقیق‌سازی، فرآیند استخراج بر روی نمونه‌ها انجام و نتایج بر اساس اندازه‌گیری‌های FAAS با سه بار تکرار استخراج برای هر نمونه در جدول (۴) خلاصه شده است. با توجه به جدول، درصد بازیافت جاذب‌ها برای یون‌های سرب و کروم به ترتیب در محدوده $۹۶/۰(\pm ۲/۰)$ تا $۱۰۲/۳(\pm ۲/۰)$ و $۹۶/۰(\pm ۲/۰)$ تا $۱۰۱/۶(\pm ۲/۱)$ قرار دارد. بنابراین پلیمرهای قالب‌یونی مغناطیسی تهیه شده به‌خوبی می‌توانند برای حذف انتخاب‌پذیر این کاتیون‌ها از نمونه‌های پساب فرآیند تولید AP به‌کار گرفته شوند.

همچنین در مورد پلیمر قالب‌یونی کروم نیز جذب یون‌های Cu^{2+} ، Cd^{2+} ، Pb^{2+} ، Cr^{3+} ، SO_4^{2-} و PO_4^{3-} توسط Cr-MIIP و Cr-MNIP مورد مطالعه قرار گرفت. انتخاب یون‌های مزاحم بر اساس وجود آن‌ها در نمونه‌های مورد بررسی، همچنین اندازه و بار مشابه Pb^{2+} و Cr^{6+} بوده است. در این خصوص یون‌های مزاحم با غلظت 10 mgL^{-1} به‌صورت جداگانه تحت شرایط بهینه در معرض جاذب‌های مغناطیسی قرار داده شدند. نتایج تجزیه‌ای این بررسی در جدول‌های (۲ و ۳) آورده شده‌اند. بر اساس نتایج حاصله در جدول‌های (۲ و ۳)، ضریب توزیع یون‌های سرب و کروم (معادله ۳) در پلیمرهای قالب‌یونی مرتبط به مراتب بیشتر از ضرایب توزیع یون‌های مزاحم است. این موضوع نشان دهنده وجود حفره‌های انتخاب‌پذیر در ساختار پلیمرهای قالب‌یونی برای گونه‌های هدف است. همچنین مقادیر به‌دست آمده برای ضریب انتخاب‌پذیری نسبی نیز تأییدی بر جذب بیشتر یون‌های هدف توسط پلیمرهای قالب‌یونی (Pb-MIIP و Cr-MIIP) نسبت به پلیمرهای غیر قالب‌یونی متناظر (Pb-MNIP و Cr-MNIP) است.

جدول ۲- نتایج انتخاب‌پذیری Pb-MIIP و Pb-MNIP

k'	Pb-MNIP			Pb-MIIP			یون
	k	$k_d(\text{مزاحم})$	$k_d(\text{Pb}^{II})$	k	$k_d(\text{مزاحم})$	$k_d(\text{Pb}^{II})$	
۳۵/۳	۳/۵	۰/۶۹	۲/۴۰	۱۲۳/۷	۰/۰۸	۹/۹	Na^+
۳۹/۳	۲/۸	۰/۷۶	۲/۱۰	۱۱۰/۰	۰/۰۹	۹/۹	K^+
۳۲/۳	۳/۰	۰/۲۵	۰/۷۶	۹۷/۰	۰/۱۰	۹/۷	Ni^{2+}
۳۲/۹	۲/۲	۰/۴۳	۰/۹۶	۷۲/۳	۰/۱۳	۹/۴	Ca^{2+}
۴۸/۰	۱/۸	۰/۶۱	۱/۱۰	۸۶/۴	۰/۱۱	۹/۵	Mg^{2+}
۳۰/۲	۳/۶	۰/۳۱	۰/۸۹	۱۰۸/۹	۰/۰۹	۹/۸	Cr^{6+}

جدول ۳- نتایج انتخاب‌پذیری Cr-MIIP و Cr-MNIP

k'	Cr-MNIP			Cr-MIIP			یون
	k	$k_d(\text{مزاحم})$	$k_d(\text{Cr}^{VI})$	k	$k_d(\text{مزاحم})$	$k_d(\text{Cr}^{VI})$	
۲۹/۶	۱/۶	۰/۲۹	۰/۴۸	۴۷/۳	۰/۱۹	۹/۰	Cu^{2+}
۱۱/۰	۳/۱	۰/۳۱	۰/۹۶	۳۴/۲	۰/۲۶	۸/۹	Cd^{2+}
۱۲/۴	۴/۳	۰/۱۹	۰/۸۲	۵۳/۵	۰/۱۷	۹/۱	Pb^{2+}
۵/۸	۲/۵	۰/۲۳	۰/۵۸	۱۴/۵	۰/۴۹	۷/۱	Cr^{3+}
۵/۳	۲/۳	۰/۲۹	۰/۶۶	۱۲/۳	۰/۶۲	۷/۶	SO_4^{2-}
۶/۹	۱/۴	۰/۵۶	۰/۷۸	۹/۷۲	۰/۷۱	۶/۹	PO_4^{3-}

1- Limit of Detection

جدول ۴- نتایج کاربرد روش در حذف سرب و کروم از نمونه‌های پساب فرایند تولید آمونیوم پرکلرات.

نمونه*	پلیمر قالب‌یونی سرب				پلیمر قالب‌یونی کروم			
	غلظت اضافه شده ($\mu\text{g L}^{-1}$)	غلظت یافت شده ($\mu\text{g L}^{-1}$)	بازیابی (%)	انحراف استاندارد نسبی (%)	غلظت اضافه شده ($\mu\text{g L}^{-1}$)	غلظت یافت شده ($\mu\text{g L}^{-1}$)	بازیابی (%)	انحراف استاندارد نسبی (%)
۱	-	-	۸/۲۷	-	-	-	-	-
	۵/۰	۱۳/۰۸	۹۶/۲	۲/۹	۵/۰	۳۷/۲۸	۹۷/۲	۲/۶
	۱۰/۰	۱۸/۱۰	۹۸/۳	۲/۶	۱۰/۰	۴۲/۵۳	۱۰۱/۱	۲/۷
	۱۵/۰	۲۳/۰۵	۹۹/۷	۲/۸	۱۵/۰	۴۷/۲۶	۹۸/۹	۲/۳
۲	-	-	۶۴/۲۳	-	-	-	-	-
	۵/۰	۶۹/۰۳	۹۶/۰	۲/۷	۵/۰	۲۶/۵۹	۹۹/۴	۲/۴
	۱۰/۰	۷۴/۳۹	۱۰۱/۶	۲/۱	۱۰/۰	۳۱/۱۵	۹۵/۳	۱/۹
	۱۵/۰	۷۹/۱۲	۹۹/۳	۲/۴	۱۵/۰	۳۶/۵۸	۹۹/۷	۲/۳
۳	-	-	۴۸/۲۹	-	-	-	-	-
	۵/۰	۵۳/۱۱	۹۶/۴	۲/۷	۵/۰	۲۰/۰۱	۹۶/۶	۲/۲
	۱۰/۰	۵۸/۰۵	۹۷/۶	۲/۵	۱۰/۰	۲۵/۴۱	۱۰۲/۳	۲/۰
	۱۵/۰	۶۳/۲۱	۹۹/۵	۲/۸	۱۵/۰	۳۰/۰۲	۹۸/۹	۲/۱

* نمونه (۱): پساب حاصل از فرآیند الکتروشیمیایی تولید سدیم کلرات، نمونه (۲): پساب حاصل از فرآیند الکتروشیمیایی تولید سدیم پرکلرات و نمونه (۳): پساب انتهایی حاصل از فرآیند تولید آمونیوم پرکلرات.

مراجع

۴- نتیجه‌گیری

- [1] Bai, L.; Hu, H.; Fu, W.; Wan, J.; Cheng, X.; Zhuge, L.; Xiong, L.; Chen, Q. "Synthesis of a Novel Silica-Supported Dithiocarbamate Adsorbent and its Properties for the Removal of Heavy Metal Ions"; J. Hazard. Mater. 2011, 195, 261-275.
- [2] Kot, A.; Namiesnik, J. "The Role of Speciation in Analytical Chemistry"; Trends Anal. Chem. 2000, 19, 69-79.
- [3] Chen, L.; Xu, Z.; Liu, M.; Huang, Y.; Fan, R.; Su, Y.; Hu, G. Peng, X.; Peng, X. "Lead Exposure Assessment from Study Near a Lead-Acid Battery Factory in China"; Sci. Total Environ. 2012, 429, 191-198.
- [4] Qin, J.; Wai, M.; Oo, M.; Wong, F. "Feasibility Study on the Treatment and Recycling of a Wastewater from Metal Plating"; J. Membr. Sci. 2002, 208, 231-221.
- [5] Kristensen, P.; Irgens, L. M.; Daltveit, A. K.; Andersen, A. "Perinatal Outcome Among Children of Men Exposed to Lead and Organic Solvents in the Printing Industry"; Amer. J. Epid. 1993, 137, 134-144.
- [6] Hachem, C.; Bocquillon, F.; Zahraa, O.; Bouchy, M.; "Decolorization of Textile Industry Wastewater by the Photocatalytic Degradation Process"; Dyes Pigm. 2001, 49, 117-125.
- [7] Yetilmezsoy, K.; Demirel, S.; Vanderbei, R. J. "Response Surface Modeling of Pb(II) Removal from Aqueous Solution by Pistacia Vera L.: Box-Behnken Experimental Design"; J. Hazard. Mater. 2001, 171, 551-562.
- [8] Aydin, Y. A.; Aksoy, N. D. "Adsorption of Chromium on Chitosan: Optimization, Kinetics and Thermodynamics"; Chem. Eng. J. 2009, 151, 188-194.
- [9] Jomova, K.; Valko, M. "Advances in Metal-induced Oxidative Stress and Human Disease"; Toxicology 2011, 283, 65-87.
- [10] Hatano, T.; Tsuruta, T. "Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solution Using Persimmon Tannin Gel and Subsequent Recovery as Chromium (III)"; Int. J. Geosci. 2018, 9, 593-605.

در این پژوهش پلیمرهای قالب‌یونی مغناطیسی جدیدی برای جداسازی و حذف انتخاب‌پذیر یون‌های سرب (II) و کروم (VI) از محیط‌های آبی پیچیده سنتز و مورد استفاده قرار گرفتند. برای شناسایی پلیمرهای جذب، از روش‌های FT-IR، SEM، TGA و VSM استفاده شد. پس از سنتز پلیمرها عوامل مؤثر بر جذب گونه‌ها شامل pH، زمان جذب، نوع و غلظت محلول شوینده، زمان شویش و دمای جذب بررسی و با استفاده از روش اندازه‌گیری FAAS بهینه شدند. اندازه‌گیری میزان جذب پلیمرها تحت شرایط بهینه نشان داد که پلیمرهای قالب‌یونی مغناطیسی سرب و کروم دارای ظرفیت‌های جذب به ترتیب ۹۲/۳ و ۹۶/۸ میلی‌گرم بر گرم در pH=۶ و pH=۳ در دمای ۴۰°C هستند. همچنین جذب‌های سنتز شده می‌توانند با موفقیت جهت استخراج و حذف یون‌های سرب و کروم از پساب حاصل از مراحل مختلف فرآیند تولید آمونیوم پرکلرات مورد استفاده قرار گیرند. مزیت اصلی این فن نسبت به سایر روش‌های استخراجی، انتخاب‌پذیری بالای پلیمری نسبت به یون‌های هدف بوده که استخراج را در محیط‌های پیچیده حاوی یون‌های مشابه (از نظر بار و یا شعاع یونی) فراهم می‌سازد. بنابراین می‌توان این جذب‌ها را به‌عنوان نسل جدید مواد قابل اطمینان جهت حذف آسان و پیش‌تغلیظ سریع یون‌های سرب و کروم، در مقیاس میکروگرم بر لیتر، از پساب فرآیند تولید آمونیوم پرکلرات مورد استفاده قرار داد.

- [20] Turker, A. R. "Separation, Preconcentration and Speciation of Metal Ions by Solid Phase Extraction"; *Sep. Purif. Rev.* 2012, 41, 169-206.
- [21] Haupt, K. "Molecularly Imprinted Polymers in Analytical Chemistry"; *Analyst* 2001, 126, 747-756.
- [22] He, H.; Xiao, D.; He, J.; Li, H.; He, H.; 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* 2014, 139, 2459-2466.
- [23] Aliakbari A.; Amini, M. M.; Mehrani, K.; Moghadamzadeh, H. R. "Magnetic Ion Imprinted Polymer Nanoparticles for the Preconcentration of Vanadium(IV) Ions"; *Microchim. Acta* 2014, 181, 1931-1938.
- [24] Kiani, A.; Ghorbani, M. "Synthesis of Core-Shell Magnetic Ion Imprinted Polymer Nanospheres for Selective Solid Phase Extraction of Pb²⁺ from Biological, Food and Wastewater Samples"; *J. Disper. Sci. Tech.* 2017, 38, 1041-1048.
- [25] Hassanpour, S.; Taghizadeh, M.; Yamini, Y. "Magnetic Cr(VI) Ion Imprinted Polymer for the Fast Selective Adsorption of Cr(VI) from Aqueous Solution"; *J. Polym. Environ.* 2018, 26, 101-115.
- [26] Osuga, T.; Fujii, S.; Sugino, K.; Sekine, T. "Electrolytic Production of Perchlorate by Lead Dioxide Anodes"; *J. Electrochem. Soc.* 1969, 116, 203-207.
- [27] Zhou, J.; Pan, S.; Guo, S.; Gao, L. "Recovery of Sodium Dichromate in Process of Chlorate Production"; *Asian J. Chem.* 2014, 26, 2718-2720.
- [28] Deng, H.; Li, X.; Peng, Q.; Wang, X.; Chen, J.; Li, Y. "Monodisperse Magnetic Single-Crystal Ferrite Microspheres"; *Angew. Chem.* 2005, 117, 2842-2845.
- [29] Xu, X.; Qing, M.; Xu, W. Z.; Tian, X. "Synthesis and Application of Novel Magnetic Ion-Imprinted Polymers for Selective Solid Phase Extraction of Cadmium (II)"; *Polymers*, 2017, 9, 360-371.
- [30] Liang, Q.; Geng, J.; Luo, H.; Fang, W.; Yin, Y. "Fast and Selective Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by a Novel Magnetic Cr(VI) Ion-Imprinted Polymer"; *J. Mol. Liq.* 2017, 248, 768-774.
- [11] Fruchter, J. "In-Situ Treatment of Chromium-Contaminated Groundwater"; *Environ. Sci. Tech.* 2002, 36, 467-472.
- [12] Tarley, C. R. T.; Corazza, M. Z.; Somera, B. F.; Segatelli, M. G. "Preparation of New Ion-selective Cross-linked Poly (Vinylimidazole-Co-Ethylene Glycol Dimethacrylate) Using a Double-Imprinting Process for the Preconcentration of Pb²⁺ Ions"; *J. Colloid Interface Sci.* 2015, 450, 254-263.
- [13] Asghari, A.; Farzinia, H.; Rajabi, M.; Ghaedi, M. "Combination of Solid-phase Extraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry for Simultaneous Preconcentration and Determination of Some Heavy Metals in Real Samples"; *Des. Wat. Treat.* 2014, 59, 5430-5441.
- [14] Sorouraddin, S. M.; Farajzadeh, M. A.; Okhravi, T. "Cyclohexylamine as Extraction Solvent and Chelating Agent in Extraction and Preconcentration of Some Heavy Metals in Aqueous Samples based on Heat-Induced Homogeneous Liquid-liquid Extraction"; *Talanta* 2017, 175, 359-365.
- [15] Rahmani, M.; Kaykhaii, M.; Harati, M. "Application of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction in Narrow-Bore Tube for Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Cadmium in Aqueous Samples"; *Eur. J. Anal. Chem.* 2017, 12, 197-209.
- [16] Babazadeh, M.; Hosseinzadeh-Khanmiri, R.; Abolhasani, J.; Ghorbani-Kalhor, E.; Hassanpour, A. "Solid Phase Extraction of Heavy Metal Ions From Agricultural Samples with the Aid of a Novel Functionalized Magnetic Metal-Organic Framework"; *RSC Adv.* 2015, 5, 19884-19892.
- [17] Soylak, M.; Saracoglu, S.; Divrikli, U.; Elci, L. "Coprecipitation of Heavy Metals with Erbium Hydroxide for Their Flame Atomic Absorption Spectrometric Determinations in Environmental Samples"; *Talanta* 2005, 66, 1098-1102.
- [18] Amin, A. S.; Nassar, M. Y. "Cloud-Point Extraction for Preconcentration and Platinum Determination Using Spectrophotometry in Environmental Samples"; *Anal. Chem. Lett.* 2017, 7, 128-141.
- [19] Hoai, N. T.; Yoo, D. K.; Kim, D. "Batch and Column Separation Characteristics of Copper-imprinted Porous Polymer Micro-beads Synthesized by a Direct Imprinting Method"; *J. Hazard. Mater.* 2010, 173, 462-467.