

ساخت بسپار قالب مغناطیسی جدید با روش بسپارش نامیزه‌ای پیکرینگ تثبیت شده با کیتوسان برای استخراج و پیش تغلیظ نیکل در نمونه‌های ماهی: بهینه‌سازی با طراحی باکس-بنکن و مطالعه‌های تعادلی، سینتیکی و ترمودینامیکی

فرخنده بازیار و علیرضا طاهری*

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه شیمی، واحد ایلام، دانشگاه آزاد اسلامی، ایلام، ایران.
۲. استادیار گروه شیمی، واحد ایلام، دانشگاه آزاد اسلامی، ایلام، ایران.

دریافت: دی ۹۸ بازنگری: خرداد ۹۹ پذیرش: تیر ۹۹

چکیده

در پژوهش حاضر جاذب قالب مغناطیسی تهیه شده با روش بسپارش نامیزه‌ای پیکرینگ به‌عنوان جاذب گزینش پذیر مقادیر ناچیز نیکل II معرفی شده است. در ابتدا لیگاند کیلیت کننده ۲-استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون و نانوذره‌های مغناطیسی آب‌گریز هسته-پوسته ($Fe_3O_4@OA$) تهیه و سپس بسپارش در حضور نسبت مناسب کمپلکس لیگاند-نیکل (II)، اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات، متاکریلیک اسید، آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل، ذره‌های کیتوسان و نانوذره‌های مغناطیسی آب‌گریز به ترتیب به‌عنوان قالب یونی، شبکه‌ساز، تکپار، آغازگر و عامل تثبیت کننده و حامل مغناطیسی نامیزه آب-روغن انجام گرفت. شناسایی لیگاند و بسپار در مراحل متفاوت با طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه، ریزنگار نوری، میکروسکوپ الکترونی پویشی، پراکندگی انرژی پرتو ایکس، مغناطیس سنج نمونه، هم‌دما جذب-واجذب نیتروژن، زاویه تماس ایستا آب و نسبت استوکیومتری لیگاند به فلز صورت پذیرفت. با روش طراحی آزمایش چندمتغیره (طرح باکس-بنکن)، شرایط بهینه آزمایش با زمان فراصوت ۴۶ دقیقه، pH برابر با ۷٫۷۸ و مقدار جاذب ۷۸/۸۵ میلی‌گرم تعیین شد. داده‌های هم‌دما بسپار قالب یونی با مدل هم‌دما لانگمویر همخوانی دارد که نشان‌دهنده جذب سطحی نامنظم نیکل است. گستره دینامیکی خطی، حد تشخیص و انحراف استاندارد نسبی برای اندازه‌گیری یون‌های نیکل به ترتیب ۰/۰۱ تا ۷۰ mg/l و ۰/۰۰۴ و ۳/۲۱٪ با طیف‌شناسی جذب اتمی، گزارش شده است. با بسپار تهیه شده جدید، اندازه‌گیری مقدار نیکل II در نمونه‌های ماهی از جمله ماهی قزل آلا، ماهی حلوا، ماهی تیلاپیا و ماهی تون به‌طور موفقیت آمیزی بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: یون نیکل (II)، بسپارش نامیزه‌ای پیکرینگ، بسپار قالب یونی مغناطیسی و طراحی بهینه‌سازی باکس-

بنکن

مقدمه

ترکیب‌های حاوی نیکل به‌طور گسترده در سراسر دنیا، مصرف و در طول تولید، بازیافت و دفع، موجب آلودگی محیط‌زیست می‌شوند [۱ و ۲]. نیکل و مشتق‌های آن، می‌توانند منجر به عوارض خطرناکی مانند درماتیت واگیردار، فیروز رویی، نارسایی‌های قلبی عروقی و کلیه شود. ویژگی‌های سرطان‌زای این فلز در منابع علمی متفاوت تایید و گزارش شده است [۳ تا ۷]. روش‌های سنتی شناسایی فلزهای سنگین، انتخابگری پایین، تکرارپذیری ناکافی و نیاز به پردازش بعدی را نشان می‌دهند [۸]. بسپارهای قالب‌یونی (IIPs¹) که از راه روش قالب‌زنی ساخته می‌شوند با ایجاد مکان‌های ویژه و با بافت بسپاری متقاطع یون‌ها به‌عنوان مولکول یا یون قالب توجه زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده‌اند [۹ تا ۱۳]. بسپارهای تهیه‌شده از امتیاز سهولت ساخت، گزینش‌پذیری ویژه و امکان تغییر عامل‌ها و بهبود ویژگی‌ها برای جذب یون هدف برخوردار هستند [۱۴]. بسپارهای قالب‌یونی به‌طورمعمول با بسپارش تک‌پارهای مناسب در حضور یون هدف از راه برهم‌کنش کووالانسی یا غیر کووالانسی تهیه می‌شوند. زمانی که یون‌های قالب حذف می‌شوند، مکان‌های پیوند ویژه در بافت بسپار سه‌بعدی، با تشابه ساختاری بالا تشکیل می‌شود. مکان‌های انتخابی بسپارها به‌طور کامل متناسب با شیمی کئوردیناسیون، بار و اندازه یون هدف در فرایند شناسایی یون است [۱۵]. معرفی لیگاند‌های چنددندانه با اتم‌هایی که دور یک کاتیون به نحو معینی آرایش می‌یابند، عامل گزینش‌پذیر جدیدی را بر روش‌های قدیمی وارد کرده‌اند [۱۶]. کاتیون با اندازه ویژه در مکانی که با لیگاند به‌وجود آمده است، مستقر می‌شود [۱۷]. به این ترتیب حفره‌ها از تجمع گروهی از لیگاند‌های اطراف یون قالب ساخته می‌شوند. این آرایش قادر به ایجاد محل‌های پیوندی با بار، اندازه و عدد کئوردیناسیون ویژه یون

بازیار و همکاران

قالب است [۱۸]. استفاده از ویژگی مغناطیسی در روش‌های جداسازی، یک راهکار به نسبت سریع و آسان برای جداسازی بسپارها از محلول است [۱۹ و ۲۰]. ترسیب بسپارها بر نانوذره‌های مغناطیسی، افزون‌بر حذف مرحله جداسازی با گریزانه، به دلیل افزایش مساحت سطح و فراوانی مکان‌های فعال در دسترس، منجر به بهبود چشمگیر سازوکار جذب از نظر سینتیکی و ترمودینامیکی شده است [۱۵].

در بسپارهای قالب مولکولی و یا یونی متداول، بسپارش توده‌ای ظرفیت بازجذب محدودی دارند زیرا بیشتر مراکز پیوند، درون شبکه توده‌ای بسپار قرار گرفته‌اند و در عمل دسترسی قالب به این مراکز ممکن نیست [۲۱ تا ۲۴]. نامیزه پیکرینگ از دو فاز پیوسته و ناپیوسته (فاز روغنی و فاز آبی) تشکیل شده است. بسته به روش تهیه و کاربرد روش، فاز روغنی و فاز آبی می‌توانند پیوسته یا فاز ناپیوسته باشند. دو نوع متفاوت از ذره‌ها می‌توانند برای تهیه نامیزه پیکرینگ استفاده شوند که شامل ذره‌های آب‌گریز پایدارکننده آب در سطح مشترک روغن (W/O) و ذره‌های آب‌دوست پایدارکننده روغن در سطح مشترک آب (O/W) هستند. هنگامی که ذره‌های جامد به‌جای مولکول‌های سطح‌فعال برای تثبیت نامیزه به کار می‌روند، به آن نامیزه پیکرینگ می‌گویند. در مقایسه با سامانه سطح‌فعال‌های متداول، نامیزه‌های پیکرینگ پایدارشده با ذره‌های جامد به دلیل مزایای بی‌همتایش مانند سمیت پایین، اندازه واپایش‌شده قابل قبول، پایداری ویژه بالاتر و مقاومت بالا در برابر کشش مکانیکی موردتوجه قرار گرفته است. ریزگوی‌های تهیه‌شده از نامیزه پیکرینگ ابتدایی، جامدهایی با ساختار حفره‌ای کوچک بودند که مراکز تشخیص آن‌ها به‌طور درست قابلیت پیوند به مولکول‌های هدف را نداشتند. این ساختارها به‌مرور بهتر و درصد کارایی آن‌ها افزایش یافت. به دلیل حبس به تقریب دائمی ذره‌های جامد در سطح مشترک آب-روغن با انرژی بالا، نامیزه پیکرینگ پایداری قابل قبولی در قیاس با

1. Ionic impinted polymers (IIPs)

روش‌های بهینه‌سازی چندمتغیره، روش‌های آماری کم‌هزینه و مؤثر هستند که برای یافتن بهترین شرایط آزمایشگاهی به کار می‌روند. در مقایسه با روش بهینه‌سازی متداول تک‌متغیره، این روش‌ها مزایایی مانند امکان ارزیابی تأثیر عامل‌ها در فرایند بهینه‌سازی، امکان بررسی برهم‌کنش‌های عامل‌ها بر دیگر متغیرهای موجود با کمترین تعداد آزمایش دارد [۳۶ تا ۳۸]. در این پژوهش، بسیار قالب‌یونی تهیه‌شده برای جذب و اندازه‌گیری گزینشی یون‌های نیکل (II) در نمونه‌هایی از بافت ماهی تن، ماهی قزل‌آلا، ماهی حلوا و ماهی تیلایا به‌عنوان نمونه‌های حقیقی مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین، ویژگی جذب سطحی بسیار شامل هم‌دما سیتیک، ترمودینامیک و گزینش‌پذیری انتخابی بررسی شد.

بخش تجربی

معرف‌ها و مواد

اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات (EGDMA، ۹۸٪)، متاکریلیک اسید (MAA^۲) و آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN^۳) از شرکت سیگما-آلدریج، نیکل (II) نترات $Ni(NO_3)_2$ ، کیتوسان (CTs)، آهن (II) کلرید تتراهیدرات $(FeCl_2 \cdot 4H_2O)$ ، آهن (III) کلرید هگزا‌هیدرات $(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$ ، دی‌متیل‌سولفوکسید (DMSO)، اتانول، متانول (MeOH)، استونیتریل (MeCN)، کلرواستون و پترولیم اتر از شرکت شیمیایی امرتات (ایران) و سالیسیل آلدهید، استیک اسید (HOAc) و تتراهیدروفوران (THF) از شرکت شیمیایی مرک خریداری شدند.

دستگاه‌ها

همه اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی با دستگاه جذب اتمی، مدل NOVAA350 تک پرتوی، دارای لامپ کاتدی نیکل

نامیزه‌های پایدارشده با سطح‌فعال‌ها عرضه می‌کنند. در نامیزه ذره‌های تثبیت‌شده یا نامیزه پیکرینگ، ذره‌های جامدی که به‌طور معکوس در سطح مشترک آب-روغن جذب می‌شوند یا در فاز پیوسته موجود هستند، ممانعتی فضایی بین قطرات نامیزه‌ای ایجاد می‌کنند که مانع از برخورد و بهم‌پیوستن قطرات می‌شوند. به‌عبارت‌دیگر، ذره‌های کلوئیدی جامد به‌عنوان تثبیت‌کننده بین دو فاز برای تشکیل یک نامیزه مخلوط‌کننده عمل می‌کنند. به‌طورمعمول ذره‌های جامد معدنی مانند سیلیکا [۲۵]، نانوذره‌های مغناطیسی آهن [۲۶]، رس [۲۷]، کلسیم کربنات [۲۸] و کیتوسان [۲۹ و ۳۰] به‌عنوان تثبیت‌کننده نامیزه پیکرینگ که با بسیار قالب‌یونی ترکیب شوند، استفاده می‌شوند. کیتوسان (CTs) یک پلی‌ساکارید خطی مشتق شده است که با واکنش دی‌استیل‌شدن از کیتین استخراج می‌شود. این ماده مزایایی همچون زیست‌تخریب‌پذیری، سازگاری با محیط‌زیست، ارزان و مناسب بودن به‌عنوان تثبیت‌کننده برای بسیار قالب‌یونی نامیزه پیکرینگ دارد [۳۱]. نامیزه‌های پیکرینگ مغناطیسی که با ذره‌های مغناطیسی پایدار شده‌اند یکی از این‌گونه سامانه‌ها است. به این معنی که نامیزه مغناطیسی می‌تواند به‌سادگی با جذب سریع ذرات نامیزه‌ساز از سطح مشترک قطرات با میدان مغناطیسی خارجی از بین برود [۳۲]. افزون‌براین، پوسته بسیاری داخلی تشکیل شده با این روش می‌تواند بلوک‌های خارجی را به‌هم قفل کند و ویژگی استحکام میکروکره‌های توخالی هیبریدی را افزایش دهد [۳۳ تا ۳۵]. با الهام از مزایای ترکیب‌های یادشده، بسیار‌های قالب‌یونی با بسیارش نامیزه روغن در آب با کیتوسان به‌عنوان تثبیت‌کننده و نانوذره‌های مغناطیسی آهن Fe_3O_4 به‌عنوان حامل مغناطیسی و یون‌های نیکل (II) با توجه به سمیت و ورود آسان به منابع آب و غذای انسان به‌عنوان قالب انتخاب و ساخته شد.

1. Ethylene glycol dimethylacrylate (EGDMA)

2. Methacrylic acid (MAA)

3. Azobisisobuthylronitrite (AIBN)

تهیه ۲- استیل بنزوفوران

لیگاند کیلیت‌کننده ۲-استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون با کلرو استون و سالیسیل آلدهید به‌عنوان واکنشگر در آزمایشگاه طی دو مرحله تهیه شد. در مرحله اول ۰/۱ مول سالیسیل آلدهید، ۰/۱ مول کلرواستون، ۳۰ گرم پتاسیم کربنات به‌آرامی درون ۱۵۰ میلی‌لیتر محلول استون بی‌آب ریخته و مخلوط واکنش برای ۱۳ ساعت بازروانی شد. سپس، فرآورده با کاغذ واتمن (No. 42) صاف و به مدت ۱۲ ساعت در آن خلأ با دمای 60°C قرار داده شد تا به‌طور کامل خشک شود. رسوب زردرنگ به‌دست آمده، ۲- استیل بنزوفوران بود. تبلور دوباره فرآورده در پترولیوم اتر انجام شد (MP: 74°C , R_f Value: 0.57, yield: 93%).

تهیه ۲- استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون

ابتدا ۱/۶۰ گرم از ۲-استیل بنزوفوران (۰/۰۱ مول) در اتانول داغ حل و با ۰/۹۱ گرم تیوسمی کاربازید (۰/۰۱ مول) حل شده در اتانول، در حضور ۰/۵ میلی‌لیتر استیک اسید غلیظ مخلوط شد. استیک اسید به‌منظور پروتونه‌کردن اکسیژن کربونیل ۲-استیل بنزوفوران و مهیاکردن آن برای حمله هسته‌دوستی استفاده شد. اسیدی‌شدن باید به حدی باشد تا غلظت باز سمی کاربازون کاهش نیابد. مخلوط ۵ ساعت در 70°C تا 80°C بازروانی شد. تأیید پایان واکنش با TLC^۳ صورت گرفت. سپس حلال با تبخیرکننده چرخان تبخیر و جامدی با رنگ زرد روشن به‌دست آمد. رسوب با اتانول سرد شسته و تحت خلأ در حضور P_4O_{10} خشک شد (MP: 224°C , R_f Value: 0.67, yield: 77%) [۳۹ و ۴۰].

تشکیل کمپلکس نیکل(II) - لیگاند

۲ میلی‌مول از لیگاند ۲-استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون، در ۲۵ میلی‌لیتر استونیتربیل به‌عنوان حلال پروژن حل شد. ۱ میلی‌مول از نیکل (II) نترات نیز در ۲۵ میلی‌لیتر اتانول حل و به محلول اولی افزوده شد. مخلوط در دمای

و یک لامپ تصحیح زمینه دوتریم در شعله استیلن-هوا انجام شد. بافت بسپار نامیزه پیکرینگ با میکروسکوپ نوری (OM, XJZ-1A, COIC) بررسی شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) از بسپار قالب یونی با دستگاه JSM-7001F و تحلیل فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) با یک طیف‌سنج فروسرخ (Bruker FTIR Vertex 70) در گستره 400 تا 4000 cm^{-1} انجام شد. الگوی پراش پرتو ایکس با زاویه بالا در دمای محیط با تابش $\text{CuK}\alpha$ با یک دستگاه مدل فیلیپس-PW17C جمع‌آوری شد. اندازه‌گیری‌های مغناطیسی با یک مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) (ساخت شرکت مگناتس داقی کویر کاشان) با حداکثر میدان ۱۸ کیلوهرتز در دمای اتاق، تجزیه و تحلیل شد. فاز ناپیوسته با دستگاه فراصوت سل-کراشر (مدل JYD-650L، شانگهای چین) پراکنده شد. زاویه تماس با دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس KSV-CM200 تعیین شد. اندازه‌گیری pH محلول‌ها با pH متر مدل (HS-3C, Xi'an, China) واپایش شد. مساحت سطح ویژه و ابعاد حفره‌ها بسپار قالب‌یونی با دستگاه ASAP2010C-USA مورد بررسی قرار گرفت. مساحت سطح و هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن با دستگاه ASAP 2020 PLUS در 77 K اندازه‌گیری شد. مساحت سطح و مجموع حجم حفره‌ها و میانگین قطر حفره‌ها با کمک نمودارهای BET^۱ و BJH^۲ محاسبه شدند.

تهیه لیگاند

لیگاند کیلیت‌کننده ۲-استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون طی دو مرحله تهیه و با یون نیکل (II) کمپلکس شد. مزیت عمده این لیگاند داشتن گروه‌های گوگردی و نیتروژنی در دسترس برای کمپلکس‌شدن با انواع فلزهای سنگین است.

1. Brunauer-Emmett-Teller

2. Barrett-Joyner-Halenda

3. Thin-layer chromatography

تهیه بسیار $Fe_3O_4@OA@IIP$

در مرحله اول تهیه بسیار ۰/۱ مول از کمپلکس نیکل (II)-۲-استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون تهیه شده از بخش های پیشین و ۶ میلی مول متاکریلیک اسید در ۱۵ میلی لیتر استونیتریل حل شد. در این مرحله با هم زدن شدید و پیوسته محلولی شفاف و یکنواخت به دست آمد. ۱ گرم از نانوذره های آهن آب گریز ($Fe_3O_4@OA$) به ظرف واکنش افزوده و به مدت ۵ دقیقه فراصوت شد. در مرحله دوم ۰/۳ میلی مول AIBN، ۲۰ میلی مول EGDMA در ۱۰ میلی لیتر THF حل و به محلول اصلی همراه با ۱۰ دقیقه گاز زدایی با نیتروژن افزوده شد. بدین ترتیب فاز ناپیوسته با نانوذره های یکنواخت تهیه شد.

تهیه نامیزه پیکرینگ

نامیزه پیکرینگ از یک فاز پیوسته و یک فاز ناپیوسته تشکیل شده است. در مرحله تهیه نامیزه پیکرینگ، ۱۵ میلی لیتر محلول نانوذره های کیتوسان به عنوان فاز پیوسته به مرحله پیش (ظرف اصلی واکنش حاوی بسیار آب گریز $Fe_3O_4@OA@IIP$)، افزوده شد. فاز روغنی به رنگ قهوه ای تیره حاوی نانوذره های Fe_3O_4 در بالای ظرف و در انتهای ظرف فاز آبی شیری رنگ حاوی نانوذره های کیتوسان وجود داشت. پس از تکان دادن و هم زدن شدید، نامیزه پیکرینگ آب / روغن (w/o) تثبیت شده با نانوذره های کیتوسان به دست آمد. سپس دو فاز برای مدت ۱۵ دقیقه همراه با هم زدن شدید مخلوط شدند تا نامیزه پیکرینگ تشکیل شود. پس از اکسیژن زدایی نامیزه به دست آمده (در مدت ۲۰ دقیقه)، ظرف بسیارش مهر و موم شد و در حمام $60^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت همراه با هم زدن پیوسته قرار گرفت. پس از گذشت زمان لازم، بسیار از ظرف خارج و ۱۲ ساعت در آن خلأ در دمای $60^\circ C$ قرار داده شد. بسیار در هاون ویژه، خرد و واکنشگرهای واکنش نداده با ۱۰۰ میلی لیتر محلول متانول-آب (به نسبت ۴ به ۱) شسته شدند. در مرحله

$70^\circ C$ به مدت ۶ ساعت بازروانی شد و سپس، با دستگاه تبخیرکننده چرخان رسوب سبزرنگ به دست آمده تحت خلأ به طور کامل خشک شد.

تهیه نانوذره مغناطیسی Fe_3O_4 آب گریز

۱/۳۳ گرم از کلرید آهن (III) ۶ آب و ۰/۶ گرم از کلرید آهن (II) ۴ آب در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر حل و سپس به مدت ۵ دقیقه در حمام آب داغ $90^\circ C$ قرار داده شد. واکنش، تحت گاز نیتروژن، برای اکسیژن زدایی قرار گرفت. به این مخلوط، ۱۰ میلی لیتر آمونیم هیدروکسید (NH_4OH) افزوده شد تا رنگ رسوب از سیاه به نارنجی تغییر پیدا کند. سپس، مخلوط واکنش به مدت ۵ دقیقه تحت فراصوت قرار گرفت. رسوب سیاه رنگ به دست آمده با آهن ربا از محلول جدا و دومرتبه با آب یون زدوده و یک مرتبه با اتانول شسته شد. ۴۰ میلی لیتر اولئیک اسید و اتانول به نسبت ۳:۱ تهیه و نانوذره های Fe_3O_4 به دست آمده به آن افزوده شد. واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای $50^\circ C$ به هم زده شد. ذره های به دست آمده با آهن ربا جمع آوری و ۶ بار با اتانول شسته و در دمای $40^\circ C$ درجه خشک شد [۴۱]. بدین ترتیب نانوذره های Fe_3O_4 هیدروفوبیک اصلاح شده ($Fe_3O_4@OA$) به عنوان حامل مغناطیس در مراحل بعدی به کار گرفته شد [۳۲ و ۴۲].

تهیه محلول نانوذرات کلوتیدی کیتوسان

نانوذره های کلوتیدی کیتوسان با تنظیم pH به دست آمدند. روش معمول به این صورت است [۴۳]: ۰/۲ گرم استیک اسید به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده و سپس ۰/۲ گرم کیتوسان به محلول مذکور در pH حدود ۴/۲ همراه با هم زدن پیوسته افزوده شد. محلول پیش از هر استفاده صاف و با افزایش KOH (۰/۱ مولار) شیری رنگ می شد. سپس، pH محلول بر روی ۷/۲ تنظیم و به این ترتیب نانوذره های کیتوسان در محلول متفرق و به منظور تثبیت نامیزه پیکرینگ در مراحل بعدی استفاده شد.

که در آن، R بازیابی فلز، C_0 و C_t غلظت‌های اولیه و ثانویه برحسب ppm، در زمان t است.

آماده‌سازی نمونه‌های حقیقی

برای بررسی قابلیت روش، تجزیه نمونه‌های حقیقی شامل چهار نوع ماهی تون، قزل‌آلا، حلوا و تیلایپا انجام گرفت. برای انجام عمل هضم نمونه‌ها، ۳۰۰ میلی‌گرم از هر نمونه توزین و با نیتریک اسید ۶۵٪، آب یون‌زدوده و هیدروژن پراکسید ۳۰٪، در نسبت حجمی ۱:۳:۲ میلی‌لیتر مخلوط شد. نمونه‌های حل شده طی برنامه زمانی معینی در کوره قرار داده شد. نمونه‌ها ۵ دقیقه در دمای $C 140^\circ$ ، ۸ دقیقه در دمای $C 160^\circ$ و ۳ دقیقه در دمای $C 180^\circ$ قرار داده شدند. نمونه‌ها پس از سرد شدن با ۷ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده رقیق و به بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری منتقل و سپس با کاغذ صافی (واتمن ۴۲) صاف شدند. این فرایند در مورد هر سه نمونه ماهی به‌طور جداگانه انجام و محلول به‌دست آمده برای تجزیه به‌کار گرفته شد.

بررسی جذب بسیار

بررسی جذب سطحی بسیار شامل به‌دست‌آوردن مقادیر بهینه عامل‌های مؤثر بر جذب و مطالعه هم‌دما تعادلی، ترمودینامیک و سینتیک جذب سطحی است. عامل‌های تجزیه مانند pH محلول، زمان تماس و مقدار جاذب با طرح باکس-بنکن به‌صورت چندمتغیره و دما و غلظت اولیه به‌صورت جداگانه بررسی شدند.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی‌های شناسایی

در شکل ۱، طیف FTIR مربوط به ۲-استیل بنزوفوران و ۲-استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون نشان داده شده است. وجود نوارهای مربوط به ارتعاش‌های کششی $C=O$ در ناحیه 1674 cm^{-1} ، کششی C-H گروه آروماتیک در ناحیه 3032 cm^{-1} و کششی C-H گروه آلکیلی در ناحیه

پایانی، به‌منظور استخراج فلز از ساختار بسیار، ۱۰ گرم بسیار حاضر به مدت ۲۰ ساعت در ۵۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکلریک اسید (۰/۵ مولار) تحت فراصوت قرارگرفت و با آهنربا جدا و در دمای $C 60^\circ$ خشک شد.

بررسی استخراج فلز بسیار، به‌صورت مرحله‌ای و در بازه‌های زمانی ۲ ساعتی با بررسی طیف جذبی محلول اسید انجام شد. با استخراج قالب از ساختار بسیار، رنگ فرآورده از قهوه‌ای به زرد تغییر رنگ می‌دهد. همچنین، توزین بسیار یونی خارج‌شده از فلز، کاهش وزنی را نسبت به بسیار قالب‌یونی استخراج نشده نشان می‌دهد که مؤید عاری سازی فلز از ساختار بسیار است. در پایان، بسیار ۳ بار با آب یون‌زدوده برای رسیدن به pH خنثی شسته شد و سپس به کمک الک (Mesh:270) پودری با ذره‌های یکسان با اندازه کمتر از ۵۲ میکرون به‌دست آمد. برای بررسی کیفیت عملکرد بسیار قالب‌یونی مغناطیسی ($MIIP^1$) و مقایسه نتیجه‌های عملکرد بسیار در جذب فلز نیکل (II)، بسیار قالب‌مغناطیسی بدون یون هدف ($MNIP^2$) با همان روش و مراحل تهیه بسیار قالب‌یونی ساخته شد با این تفاوت که مرحله افزودن قالب (فلز-لیگاند) حذف شد.

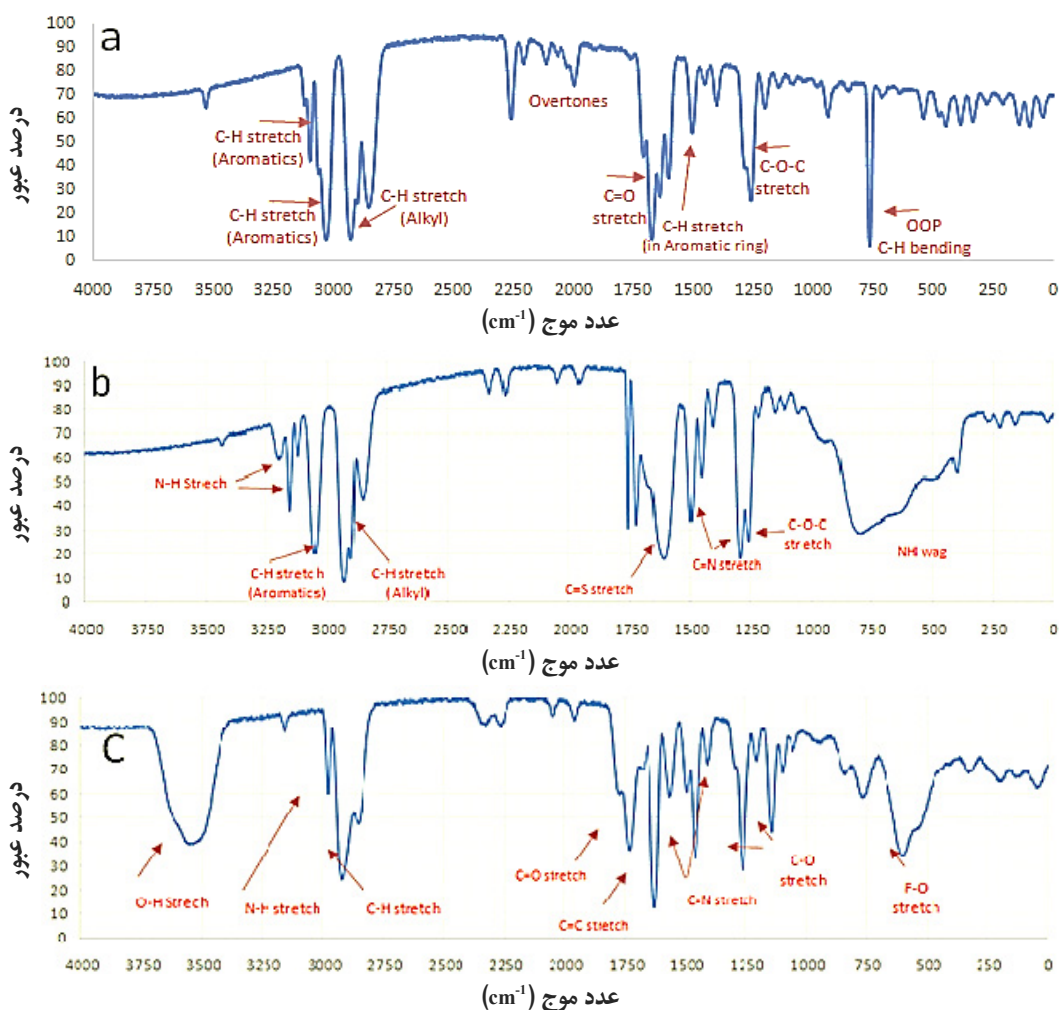
استخراج و پیش‌تغلیظ Ni^{2+} با بسیار قالب‌یونی نامیزه‌ای

برای استخراج و پیش‌تغلیظ کردن یون نیکل، به ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۱۰ ppm از فلز نیکل با pH برابر با ۷/۷۸، مقدار ۷۸/۸۵ میلی‌گرم از بسیار قالب‌یونی نامیزه‌ای افزوده شد. درب ظرف بسته و مخلوط برای مدت ۴۶/۰۳ دقیقه، در دمای $C 30^\circ$ تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس بسیار با آهنربا از محلول جدا و غلظت محلول با دستگاه جذب اتمی (سوخت استیلن- هوا، طول موج ۲۳۲ نانومتر) اندازه‌گیری شد. درصد بازیابی فلز نیکل با معادله ۱ به‌دست آمد.

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

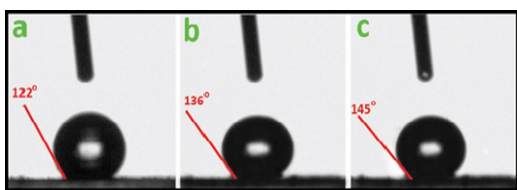
ترتیب در 2900 و 3055 cm^{-1} ارتعاش کششی $\text{C}=\text{S}$ در ناحیه 1598 cm^{-1} و ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه $\text{C}=\text{N}$ در ناحیه طیفی 1497 و 1299 cm^{-1} تأییدکننده تهیه موفقیت‌آمیز ۲- استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون است.

2930 cm^{-1} مؤید تشکیل ۲-استیل بنزوفوران است (شکل ۱- a). شکل ۱- b طیف FTIR ۲-استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون تهیه شده است. وجود نوار کششی آمین درجه ۲ در 3148 و دو نوار ضعیف در 3360 و 3300 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $\text{N}-\text{H}$ آمین درجه ۱، نوارهای مربوط به ارتعاش‌های کششی $\text{C}-\text{H}$ آلیفاتیک و آروماتیک به



شکل ۱ طیف‌های FTIR سنتز استیل بنزوفوران (a)، ۲- استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازید (b) و بسیار قالب یونی مغناطیسی (c)

آب بر نانوذره‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@OA$ ، MNIP و MIIP را نشان می‌دهد. زاویه تماس 145° مربوط به نانوذره‌های آهن، نشان از آب‌گریزی و تشکیل لایه اولئیک اسید اطراف نانوذره‌های آهن دارد. بسپارش منجر به کاهش جزئی در ویژگی آب‌گریزی نانوجاذب می‌شوند. همان‌طور که در بخش b و c شکل ۲ مشاهده می‌شود، زاویه تماس ایستا MNIP و MIIP به ترتیب 122° و 136° است که نشان‌دهنده آب‌گریزی متوسط و قابل‌قبول بسپار است. این نتیجه می‌تواند به علت افزایش تکپار عاملی متاکریلیک اسید نسبت داده شود [۴۷].



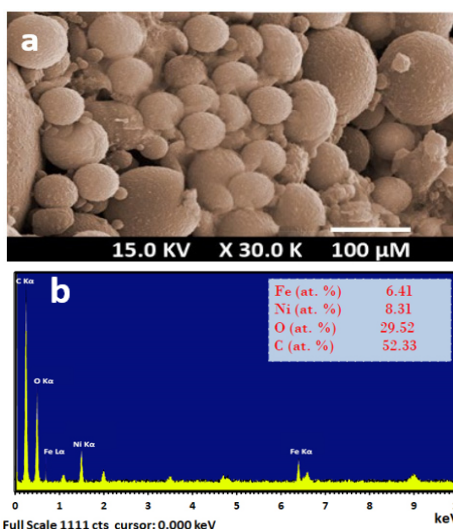
شکل ۲ بررسی زاویه تماس ایستا آب بر MNIPs (a)، MIIPs (b) و Hydrophobic Fe_3O_4 (c)

شکل ۳-a، تصویر SEM از بسپار قالب‌یونی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر دیده می‌شود ریزگویی‌های بسپار سطحی صاف و قطر به‌تقریب یکنواختی دارند. طیف پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) بسپار قالب‌یونی مغناطیسی MIIPها در شکل ۳-b نشان داده شده است. در این طیف، عناصر Fe، O، و C شناسایی شدند. پیک کوچک Fe نشان‌دهنده وجود Fe_3O_4 به‌عنوان حامل مغناطیسی است. از طرفی درصد بالای C و O، تهیه موفق پوسته داخلی را تأیید می‌کند.

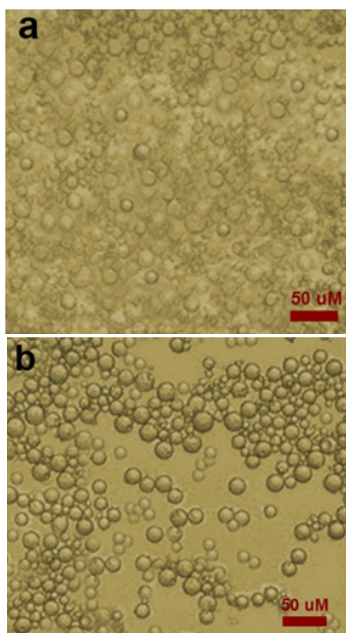
مطالعه طیف FTIR مربوط به جاذب شسته‌شده MIIP طبق شکل ۱-c تهیه صحیح بسپار را نشان می‌دهد. وجود نوار جذبی Fe-O در 520 cm^{-1} حضور آهن در ترکیب بسپاری را تأیید می‌کند، ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن C-O مربوط به استرهای سیر شده EGDMA و MAA به‌صورت دو نوار جذبی در ناحیه‌های 1266 cm^{-1} و 1145 cm^{-1} و نوار جذبی در ناحیه 1460 cm^{-1} به ارتعاش کششی C-N نسبت داده می‌شود. نوار جذبی تیزی در ناحیه 1730 cm^{-1} دیده می‌شود که می‌تواند به ارتعاش کششی پیوند C=C ترکیب‌های EGDMA موجود در بسپار مربوط دانست که نشان‌دهنده این است که پیوندهای عرضی مولکول EGDMA در MIIP به‌طور ۱۰۰٪ تشکیل نشده‌اند. حضور نوار به‌نسبت قوی در ناحیه 1733 cm^{-1} به دلیل ارتعاش‌های کششی C=O در ترکیباتی همچون MAA، EGDMA و کیتوسان است. ارتعاش‌های کششی و نامتقارن گروه C-H هیدروکربن‌های سیر شده (CH_2 و CH_3) ترکیب‌های MAA، AIBN و کیتوسان به‌صورت پیکی در ناحیه 2966 cm^{-1} ظاهر شده است. پیک متوسط در ناحیه 2977 cm^{-1} نیز اثباتی بر حضور گروه N-H در بسپار است. نوار جذبی در ناحیه 3566 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش‌های کششی گروه O-H نسبت داد که برهم‌کنش پیوند هیدروژنی درونی در ساختار بسپار را نشان می‌دهد [۴۴].

در دستگاه‌های دوفازی آب-روغن، یکی از روش‌های پرکاربرد برای حذف آلاینده‌های فلزی، جذب آن‌ها بر جاذب‌های جامد ریزگوی است. عملکرد بالای این سامانه‌ها در جذب آلاینده‌های فلزی به میزان آب‌گریزی جاذب و در نتیجه پایداری فاز متفرق‌شده در آب بستگی دارد [۴۵ و ۴۶]. تعیین زاویه تماس ایستا آب روشی مناسب برای ارزیابی مقدار آب‌گریزی نانوذره‌های جاذب است. این ویژگی می‌تواند برای نشان‌دادن پیوند ویژه یون هدف بر جاذب در محلول‌های دوفازی مفید باشد. شکل ۲، زاویه تماس ایستا

نتیجه‌های مذکور حاکی از آن است که نانوذره‌های آهن به‌طور موفقیت‌آمیزی به بسیار قالب‌یونی متصل شده است و بسیار به‌دست آمده می‌تواند به‌عنوان یک حامل مغناطیسی عمل کند، چون به اندازه کافی نیروی مغناطیسی برای جداسازی سریع از محلول دارد. همان‌طور که در شکل ۵-۵ نشان داده شده است MIIP پراکنده‌شده در محلول آبی در حضور یک میدان مغناطیسی خارجی سریع به دیواره ظرف می‌چسبد و در مدت حداکثر ۶۰ ثانیه، محلول به‌طور کامل شفاف می‌شود.



شکل ۳ تصویر SEM (a) و طیف EDX (b) از بسیار قالب‌یونی مغناطیسی



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ نوری از نامیزه پیکرینگ (a) و بسیار قالب مولکولی سنتز شده در محلول آبی (b)

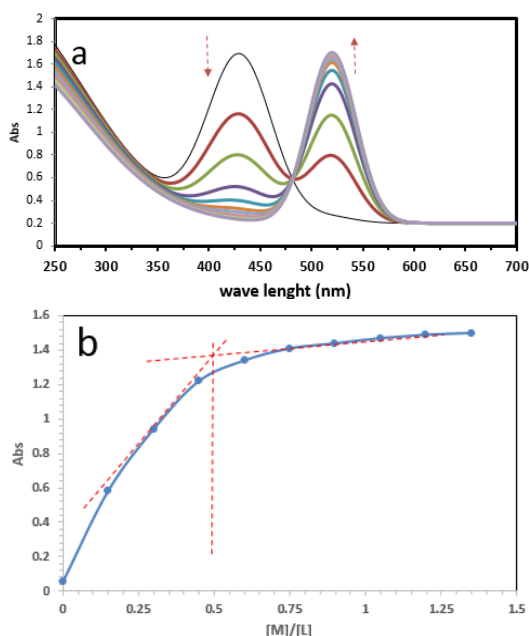
هم‌دمای جذب - واجذب نیتروژن (BET) مربوط به بسیارهای MIIP و MNIP نیز بررسی شدند. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود نتیجه‌ها نشان از وجود هم‌دما نوع IV در دامنه فشار نسبی ۰ الی ۱ دارد. مساحت سطح و مجموع حجم حفره‌ها و میانگین قطر حفره‌ها برای بسیار

ریزنکار نوری از محلول نامیزه پیکرینگ و محلول نامیزه‌ای MIIP در شکل ۴ نشان داده شده است. ذره‌های آب‌دوست کیتوسان، ذراتی با میانگین قطر ۴۸ میکرونی در محلول نامیزه پیکرینگ تشکیل داده‌اند (شکل ۴-۴). پس از اسپارش گرمایی ریزگویی‌های MIIP با اندازه یکنواخت مشاهده می‌شود و قطر میانگین این گوی‌ها، مشابه اندازه ذره‌های نامیزه پیکرینگ است (شکل ۴-۴). این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که نامیزه پیکرینگ به حد لازم و کافی پایدار است و فرایند اسپارش، خشک کردن، خرد کردن و الک کردن تغییری در اندازه ذره‌ها ایجاد نکرده است.

نمودار پسماند مغناطیسی $Fe_3O_4@OA$ و MIIP (شکل ۵) با دستگاه مغناطیس سنج (VSM) تعیین شد. حجم اشباع مغناطیسی برای $Fe_3O_4@OA$ و MIIP برحسب emu/g به ترتیب ۱۵ و ۸۲ است. این نتیجه‌ها از یک طرف نشان می‌دهد، ویژگی مغناطیسی نانوذره‌های آهن با نانوسپار قالب پوشش داده شده است. از طرف دیگر، باوجود حجم کم مغناطیس پسماند (Mr) و مغناطیس‌زدایی (Hc)، نمونه‌های تهیه‌شده در دمای اتاق بازهم ویژگی مغناطیسی دارند.

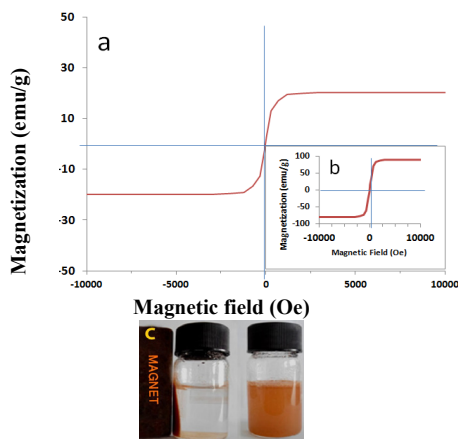
بررسی نسبت کمپلکس نیکل - لیگاند

مطالعه‌های کمپلکس‌سنجی معمول بین فلز و لیگاند با تیتراژ کردن طیف‌سنجی و به روش محاسبه نسبت مولی انجام می‌گیرد. بررسی برهم‌کنش استوکیومتری لیگاند ۲-استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون با یون نیکل (II) در حلال اتانول انجام شد. شدت جذب کمپلکس ($\lambda_{max} = 430nm$) به‌عنوان تابعی از نسبت مولی لیگاند/فلز در طول تیتراژ کردن محلول لیگاند ($1 \times 10^{-3} M$) با محلول یون Ni^{2+} ($1 \times 10^{-3} M$) در دمای $25^\circ C$ مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، نمودار نسبت مولی، نقطه عطفی در نسبت $[Ni^{2+}]/[Ligand]$ (حدود ۰/۵) دارد که برهم‌کنش قوی و تشکیل کمپلکس فلز با لیگاند به نسبت ۱ به ۲ (ML_2) را اثبات می‌کند.

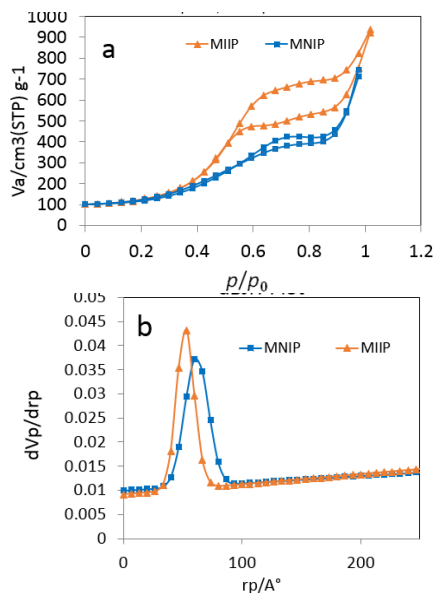


شکل ۷ طیف UV-Vis تیتراژ کردن کمپلکس‌سنجی لیگاند ۲-استیل‌بنزوفوران تیوسمی کاربازون با نیکل (a) و نمودار نسبت مولی ($\lambda_{max} = 580$) (b)

MIIP به ترتیب $233 m^2/g$ ، $0.444 cm^3/g$ و $6.43 nm$ است. درحالی‌که این مقادیر برای بسیار MNIP متناظر به ترتیب $332 m^2/g$ ، $0.512 cm^3/g$ و $9.34 nm$ است.



شکل ۵ منحنی پسماند مغناطیسی مربوط به محلول MIIP (a) و محلول نانوذرات آهن (b) و محلول MIIP در حضور و بدون حضور میدان مغناطیسی خارجی (c)



شکل ۶ بررسی جذب - واجذب نیتروژن بر MIIP و MNIP. نمودار BET (a) و نمودار BJH (b)

محاسبه pH نقطه بار صفر

جدول ۱ ترتیب آزمایش‌های طراحی شده برای سه عامل در سه سطح به همراه پاسخ

ترتیب آزمایش	مقدار جاذب (A) (میلی گرم)	pH (B)	زمان فراصوت (C) (دقیقه)	درصد بازیابی Ni
۱	۶۰	۹	۵۵	۸۷٫۸
۲	۶۰	۷	۳۰	۹۳٫۸
۳	۶۰	۷	۳۰	۸۸٫۴
۴	۲۰	۷	۵	۴۰٫۶
۵	۱۰۰	۵	۳۰	۶۲٫۰
۶	۶۰	۵	۵۵	۷۰٫۳
۷	۱۰۰	۷	۵۵	۹۱٫۸
۸	۶۰	۹	۵	۶۰٫۵
۹	۶۰	۷	۳۰	۹۲٫۲
۱۰	۲۰	۵	۳۰	۴۵٫۶
۱۱	۲۰	۷	۵۵	۷۳٫۴
۱۲	۶۰	۷	۳۰	۸۸٫۴
۱۳	۶۰	۵	۵	۳۱٫۲
۱۴	۲۰	۹	۳۰	۶۱٫۲
۱۵	۶۰	۷	۳۰	۸۶٫۳
۱۶	۱۰۰	۷	۵	۵۸٫۷
۱۷	۱۰۰	۹	۳۰	۸۹٫۶

به دلیل عملکرد دوخصلتی^۱ گروه‌های هیدروکسیل بر سطح و برهم‌کنش آن‌ها با گونه‌های الکتروایستا، سطح جاذب در pHهای متفاوت بار متفاوتی خواهد داشت. بنابراین، لزوم اندازه‌گیری pH نقطه بار صفر ضروری است. pH_{pzc} نقطه‌ای است که سطح جاذب از نظر ایستابرقی^۲ خنثی است و در pHهای بالاتر بار منفی و مقادیر پایین‌تر بار مثبت خواهند داشت. با آگاهی از بار سطحی جاذب می‌توان رفتار جاذبه یا دافعه ایستابرقی بسیار را توجیه کرد [۴۸]. به منظور اندازه‌گیری مقدار pH_{pzc}، ۵۰ میلی‌گرم از جاذب درون ۳۰ میلی‌لیتر محلول گاززدایی شده کلرید پتاسیم (۰/۵ مولار) با pHهای متفاوت (pH₀) ریخته و پس از ۱۵ ساعت هم‌زدن ملایم، pH نهایی (pH₁) اندازه‌گیری شد. با رسم نمودار تفاوت pH اولیه و نهایی برحسب pH اولیه نقطه pH_{pzc} برابر با ۶/۹ محاسبه شد.

طراحی آزمایش سطح پاسخ

طراحی باکس-بنکن (BBD) از قدرتمندترین ابزارهای طراحی آزمایش است که در آن سه سطح از هر فاکتور برای طرح مجموعه‌ای از عملیات پیشنهادی استفاده می‌شود. در این طرح، نقاط تجربی در مرکز (نقاط مرکزی) و در وسط لبه‌های باکس گنجانده شده‌اند [۴۹]. برپایه مدل و با سه عامل اصلی در سه سطح (سطوح پایین، متوسط و بالا)، ۱۷ آزمایش شامل ۱۲ آزمایش فاکتوریل و ۵ تکرار در نقطه مرکزی انجام شد. سه عامل اصلی و تأثیرگذار در اندازه‌گیری نیکل با بسپارهای قالب‌یونی مغناطیسی شامل pH (در سه سطح ۳، ۶ و ۹)، مقدار وزنی بسپار (در سه سطح ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم) و زمان فراصوت (در سه سطح ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه) بود. جدول کامل آزمایش‌های به همراه پاسخ هر آزمایش در جدول ۱ ارائه شده است.

طراحی آزمایش با نرم‌افزار Design-Expert (نسخه ۷.۰.۰، Stat-Ease, Inc) انجام شد. برای حذف خطای سامانمند، نرم‌افزار آزمایش‌ها را در یک ترتیب بی‌نظم و تصادفی ارائه می‌دهد. با به‌کارگیری تحلیل وایزش برای داده‌های آزمایش، نتیجه‌های BBD با معادله چندجمله‌ای مناسب محاسبه می‌شود. در انتخاب معادله، در اصل رابطه ریاضی که توانایی مدل کردن نقاط تجربی و پیش‌بینی نقاط دیگر را به بهترین وجه داشته باشد، انتخاب می‌شود. با توجه ارزیابی مدل‌ها که بر بیشینه R^2 ، R^2 تنظیم شده و R^2 پیش‌بینی متمرکز شده است، مدل چندجمله‌ای درجه دوم انتخاب شد.

1. Amphoteric

2. Electrostatic

تجزیه و تحلیل وردایی

ارایه شده است. در مدل درجه دوم، مقدار F برابر با ۸۸/۳ (مقدار $P > 0.0001$) مؤید معنی دار بودن مدل است. مقدار F خطای عدم برازش در تحلیل واریانس برابر با ۱/۴۳ (۰/۳۸۰۶) : مقدار P) نشان می‌دهد که خطای عدم برازش نسبت به خطای خالص قابل توجه نیست. تابع پاسخ با ضرایب تعیین شده برای بازیابی نیکل (II) در شرایط فاکتورهای کد شده با معادله ۲ ارایه شده است.

$$Ni^{2+} = 16.55 C + 11.24 B + 10.16 A + 89.86 - 10.77 A^2 - 14.43 B^2 - 12.91 C^2 \quad (2)$$

برپایه مقادیر F و جدول ANOVA، عوامل و داده‌های مربوط به دست‌آمده از معادله ۲ معنی دار است. آزمون‌های تشخیصی یکی از ابزارهای قدرتمند برای بررسی اعتبارسنجی مدل ارایه شده با مدل واقعی است.

تحلیل وردایی به اختصار ANOVA مجموعه‌ای از مدل‌های آماری است که به بررسی میانگین یا دقت در گروه‌ها و توابع وابسته به آن‌ها (مانند واریانس در یک گروه یا بین چند گروه) می‌پردازد به عبارت دیگر آزمون آماری آن‌ها به تحلیل وردایی‌ها و بررسی معنی‌داری عامل‌ها و برهم‌کنش‌های آن‌ها بر خود و دیگر عامل‌ها می‌پردازد. سپس با کمک روش پاسخ سطح (RSM)، مدل ارزیابی شده در سه بعد طراحی و برای یافتن بهترین شرایط برای فرایند آزمایشگاهی محاسبه می‌شود. آزمون F فشر در تجزیه و تحلیل ANOVA برای مقایسه واریانس مدل یا عوامل با واریانس باقی‌مانده (خطا) انجام می‌شود و مقادیر بزرگ‌تر F و کوچک‌تر P ترم‌های معنی‌دارتر مدل را نشان می‌دهد. تحلیل وردایی عامل‌های وایازش برای مدل درجه دوم در جدول ۲

جدول ۲ تحلیل وردایی تأثیر متغیرها و برهم‌کنش آن‌ها بر مقدار جذب یون نیکل

منبع	مجموع مربع‌ها	df	میانگین مربع	مقدار F	مقدار P Prob > F
مدل	۶۳۳۰.۹۷	۶	۱۰۵۵.۱۶	۸۸.۳۳	< ۰/۰۰۰۱
مقدار جاذب-A	۸۲۵.۰۶	۱	۸۲۵.۰۶	۶۹.۰۶	< ۰/۰۰۰۱
pH-B	۱۰۱۰.۵۳	۱	۱۰۱۰.۵۳	۸۴.۵۹	< ۰/۰۰۰۱
زمان فراصوت-C	۲۱۹۰.۶۵	۱	۲۱۹۰.۶۵	۱۸۳.۳۷	< ۰/۰۰۰۱
A ²	۴۸۸.۷۵	۱	۴۸۸.۷۵	۴۰.۹۱	< ۰/۰۰۰۱
B ²	۸۷۶.۴۰	۱	۸۷۶.۴۰	۷۳.۳۶	< ۰/۰۰۰۱
C ²	۷۰۱.۲۴	۱	۷۰۱.۲۴	۵۸.۷۰	< ۰/۰۰۰۱
باقی‌مانده	۱۱۹.۴۶	۱۰	۱۱.۹۵		
عدم برازش	۸۱.۴۴	۶	۱۳.۵۷	۱.۴۳	۰.۳۸۰۶
خطای خالص	۳۸.۰۲	۴	۹.۵۰		
کل	۶۴۵۰.۴۴	۱۶			

روش سطح پاسخ

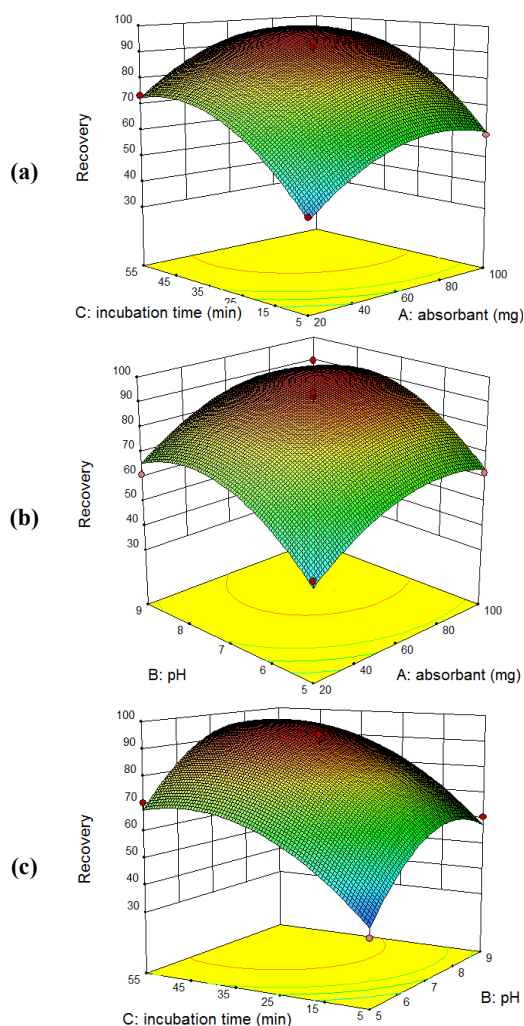
روش سطح پاسخ توسعه داده شده است. این روش برپایه معادله مدل پیشنهاد شده، طراحی شده است. نمودارهای سطح پاسخ سه‌بعدی برای بازیابی نیکل بر حسب زمان فراصوت، pH و مقدار وزنی بسپار در شکل ۸ نشان داده شده است.

روش سطح پاسخ (RSM) با داده‌های ورودی، ارتباط گرافیکی بین پاسخ‌ها و متغیرها را ارایه می‌دهد و تجزیه و تحلیل رگرسیون چندگانه را مقدور می‌سازد [۵۰]. برای تجسم گرافیکی اثرات متقابل عامل‌های معنی‌دار بر یکدیگر،

توصیف شد، pH_{zpc} بسیار MIIP برابر با ۶٫۹ است. بنابراین، در pHهای پایین‌تر از ۶٫۹ سطح بسیار مثبت است. در pHهای بالاتر از ۶٫۹ به دلیل سطح باردار منفی بسیار، جذب ایستابرقی فلز بر سطح افزایش می‌یابد. از سویی دیگر، در محلول‌های قلیایی، یون OH⁻ می‌تواند با یون‌های نیکل (II)، به‌ویژه در سطوح pH بالا رسوب دهد. بنابراین، درصد بازیابی نیکل II با افزایش pH تا حدود ۷٫۷ افزایش نشان می‌دهد و سپس با افزایش بیشتر pH، بازیابی، روندی کاهشی در پیش می‌گیرد. برای بهینه‌سازی زمان موردنیاز برای جذب یون هدف با بسیار قالب‌یونی مغناطیسی، اثر زمان فراصوت بررسی شد (شکل‌های ۸-b و ۸-c). همان‌طور که در نمودارهای سه‌بعدی پاسخ سطح مشاهده می‌شود، به‌تقریب تمام یون‌های نیکل پس از حدود ۴۵ دقیقه فراصوت جذب می‌شوند. زمان تماس طولانی‌تر برای افزایش بهره‌وری جذب تا زمانی مطلوب است که جذب تعادل برقرار شود.

انتخاب نوع، حجم و غلظت حلال شوینده

با توجه به بازجذب فلزها از ساختار بسیار قالب‌یونی در محیط‌های اسیدی، جستجوی حلال شوینده در دامنه اسیدها انجام گرفت. برای جلوگیری از اتلاف جذب از هیدروکلریدریک اسید استفاده نشد زیرا این اسید می‌تواند نانوذره‌های آهن را در خود حل کند. بنابراین، احتمال بازجذب نیکل در محیط اسیدی با نیتریک اسید و استیک اسید مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین، برخی حلال‌های آلی مانند اتانول، اتانول-نیتریک اسید و استون برای بررسی احتمال بازجذب بیشتر نیکل از بسیار در محیط آلی، به‌کارگرفته‌شد. برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده در شکل ۹-a، نیتریک اسید به‌عنوان بهترین حلال انتخاب شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بالاترین جذب فلز نیکل مربوط به نیتریک اسید است. اثر غلظت و حجم حلال شوینده نیز به‌عنوان عامل‌های تأثیرگذار در روش، بررسی شد. غلظت شوینده از ۰٫۱ مولار تا ۱٫۵ مولار نیتریک اسید انتخاب و در نهایت



شکل ۸ نمودار پاسخ سطح سه بعدی بررسی تأثیر دو عامل نسبت به درصد بازیابی نیکل، عامل سوم در سطح مرکزی نگاه داشته شده است. مقدار جذب و زمان فراصوت (a)، مقدار جذب و pH محیط واکنش (b) و pH محیط واکنش و زمان فراصوت (c)

شکل ۸-a، سطح پاسخ مقدار بسیار و زمان فراصوت را بر میزان بازیابی نشان می‌دهد. همان‌طور که از تصاویر سه‌بعدی دیده می‌شود، مقدار pH نقش مهمی در فرایند جذب یون نیکل (II) ایفا می‌کند. در محلول اسیدی H⁺ می‌تواند محل‌های پیوند را پروتونه کند، همان‌طور که در بالا

بهینه‌سازی با توابع مطلوب

بهینه‌سازی عددی با نرم‌افزار آماری برای یافتن نقطه ویژه‌ای که بیشینه تابع مطلوبیت (بازیابی‌های بین ۹۵ تا ۱۰۰٪) را شناسایی کند، انجام شد. تابع مطلوبیت عددی بین ۱ (بازیابی ۱۰۰٪ که به معنی بیشینه مطلوبیت) تا ۰ (بازیابی ۹۵٪ که شرایط نامطلوب یا کمینه کاربرد را نشان می‌دهد) است. هدف بهینه‌سازی، یافتن شرایطی برای pH، مقدار وزنی بسیار و مقدار زمان فراصوت است که در آن عملکرد مطلوبیت و درصد بازیابی نیکل بیشینه شود. رخ‌نماهای مطلوبیت پاسخ‌ها شامل تعیین بازده جذب برای هر متغیر وابسته (بازیابی استخراج) با اختصاص ارزش‌های پیش‌بینی شده است. برپایه داده‌های بازیابی برحسب سه متغیر و نمایش تابع مطلوبیت، بیشینه درصد بازیابی نیکل (۹۹٫۷۴٪ و مطلوبیت ۰٫۹۹۶) در شرایط pH برابر با ۷٫۷۸، زمان فراصوت برابر با ۴۶ دقیقه و مقدار وزنی بسیار مصرفی برابر با ۷۸٫۸۵ میلی‌گرم، به‌دست آمد.

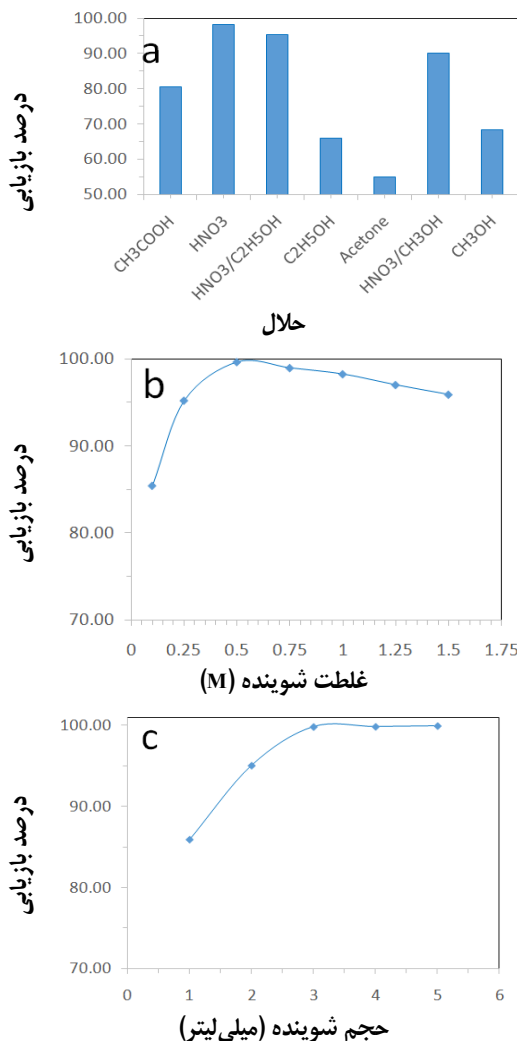
مطالعه ظرفیت جذب و ویژگی‌های پیوند

توانایی تشخیص نیکل با بسپارهای MIIP و MNIP با هم‌دمای متفاوت بررسی شد. به منظور مطالعه رفتار جذب سطحی بسپارها در سامانه ناپیوسته، ۷۸٫۸۵ میلی‌گرم از هر کدام بسپارهای تهیه‌شده در pH برابر با ۷٫۷۸ به مدت ۴۶ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس، بسپار با میدان مغناطیسی خارجی از محلول جدا و ظرفیت جذب برحسب میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد. ظرفیت جذب فلز نیکل با معادله ۳ به‌دست آمد.

$$Q_t = \frac{1000(C_0 - C_t)V}{W} \quad (3)$$

در این معادله، Q_t مقدار فلز جذب‌شده برحسب میکروگرم بر گرم، C_0 و C_t برحسب ppm، غلظت‌های اولیه و ثانویه در زمان t ، V برحسب لیتر، حجم محلول و W جرم جاذب مصرفی برحسب میلی‌گرم است.

بیشینه بازیابی نیکل در غلظت ۰٫۵ مولار به‌دست آمد (شکل ۹-b). حجم نیتریک اسید لازم برای شستن کامل بسپار از نیکل از حجم ۱ تا ۵ میلی‌لیتر بررسی شد. حجم بهینه، ۳ میلی‌لیتر به‌دست آمد (شکل ۹-c).



شکل ۹ اثر نوع حلال شوینده (a)، اثر غلظت حلال شوینده (b) و اثر حجم حلال شوینده بر بازیابی نیکل از بسپار MIIP در شرایط بهینه جذب

برحسب (mg/l) و b ثابت تعادل جذب سطحی است. همان طور که در شکل ۱۰-b نشان داده شده است، اگر نمودار

$$\frac{1}{q_e} \text{ برحسب } \frac{1}{C_e} \text{ رسم شود خطی مستقیم با شیب } \frac{1}{bQ_{\max}}$$

و عرض از مبدأ $\frac{1}{Q_{\max}}$ به دست می‌آید که خطی بودن آن

نشان‌دهنده پیروی رفتار جذب سطحی بسپار از معادله لانگمویر است. مقدار R^2 به دست آمده برپایه نمودار برای بسپار برابر ۰/۹۹۵ است که همبستگی قابل قبولی را بین مقدار تجربی و مقدار پیش‌بینی شده نشان می‌دهد. فاکتور قالب‌گیری (α) برپایه معادله ۵ محاسبه شد.

$$\alpha = \frac{Q_{(MIIP)}}{Q_{(MNIP)}} \quad (5)$$

عامل قالب‌گیری با معادله ۵، برابر با ۹/۰۲۶ به دست آمد که دلالت بر تمایز بالای ظرفیت جذب بین بسپارهای MIIP و MNIP دارد.

اثر دما بر بازده جذب سطحی بسپار نیز بررسی شد و عامل‌های ترمودینامیکی مانند آنتالپی (ΔG^0)، آنتروپی (ΔG^0) و انرژی گیبس (ΔG^0) محاسبه شدند. مقدار مثبت ΔG^0 پیشنهاد می‌کند که جذب سطحی نیکل، از نظر ترمودینامیکی، روش پیوند نامطلوب در گستره ۲۷۷ الی ۳۰۳ کلوین است. مقدار منفی ΔS^0 ($-2/58 \text{ kJmol}^{-1}$) نشان از کاهش بی‌نظمی در سطح مشترک فازها دارد. مقدار منفی ΔH^0 ($-2/58 \text{ KJmol}^{-1}$) نیز بیانگر این است که جذب سطحی نیکل بر بسپار به صورت طبیعی گرمازا است.

نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌های این مرحله در شکل ۱۰ ارایه شده است. برپایه نمودار به دست آمده از شکل ۱۰-a، با افزایش غلظت نیکل در محلول، ظرفیت جذب با بسپارها در غلظت‌های پایین نیکل، افزایش و در غلظت‌های بالاتر به تقریب ثابت می‌شود. از رفتار بسپار این نتیجه به دست می‌آید که مکان‌های پیوندی در بسپار یکسان نیستند و دو نوع مکان پیوندی با تمایل‌های بالا و پایین در جذب نیکل نقش دارند. مکان‌های با تمایل بالا را می‌توان به برهم‌کنش‌های ویژه بین قالب و تکپار عاملی در بسپار مربوط دانست. مکان‌های با تمایل پایین مربوط به پیوندهای ناویژه به دلیل پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش‌های ایستابرقی و نیروهای واندروالسی بین قالب و گروه‌های عاملی در بسپار است. در غلظت‌های پایین (کمتر از ۲۰۰ ppm) محل‌های پیوندهای ویژه هنوز سیر نشده‌اند، ولی در غلظت‌های بالاتر (بالاتر از ۲۰۰ ppm) به دلیل سیر شدن و اشغال کامل مکان‌های ویژه، مقدار جذب نیکل با بسپار کاهش و در نهایت ثابت می‌شود. بیشینه ظرفیت جذب نیکل با MIIP، برابر با ۱۲/۹۸ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد که به طور چشمگیری بیشتر از ظرفیت جذب با MNIP (۱/۴۳ میلی‌گرم بر گرم) است که نشان‌دهنده ظرفیت جذب بالا و قابل قبول MIIP نسبت به MNIP در جذب فلز نیکل است.

هم‌دما جذب سطحی، کسری از مولکول‌های جاذب که بین فاز مایع و جامد در تعادل توزیع شده‌اند را توصیف می‌کند. آزمایش‌های جذب سطحی به صورت ایستا و ناپیوسته انجام شدند و هم‌دما لانگمویر ناهمگن برای ارزیابی رفتار سینتیکی جذب نیکل تبا بسپارها بررسی شد. معادله لانگمویر به طور ساده با معادله ۴ بیان می‌شود.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{bQ_{\max} C_e} \quad (4)$$

که در آن، q_e مقدار جذب نیکل برحسب (mg/g)، Q_{\max} بیشینه ظرفیت جذب برحسب (mg/g)، C_e غلظت تعادل

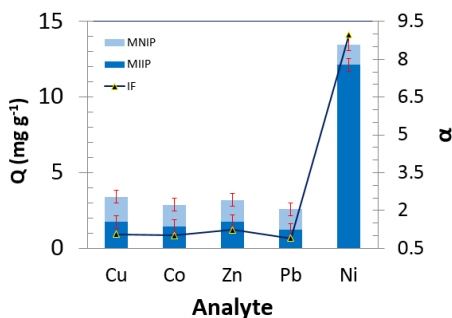
به کار گرفته شود. ضریب توزیع (K_d) و ضریب گزینش پذیری (K) و ضریب گزینش پذیری نسبی (K') نیکل در برابر سرب، روی، کبالت و مس با داده‌های تعادلی برپایه معادله‌های ۴ تا ۶ به دست آمد.

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (۶)$$

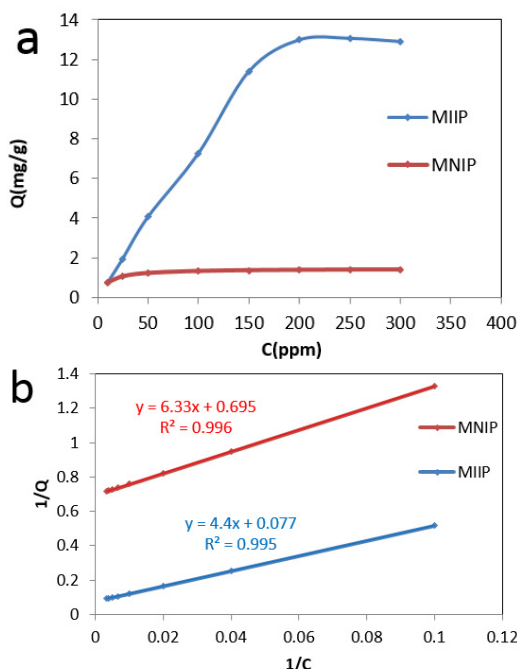
$$K = \frac{K_d(Ni)}{K_d(X)} \quad (۷)$$

$$K' = \frac{K_{MIIP}}{K_{MNIP}} \quad (۸)$$

ظرفیت جذب برای بسیار قالب‌یونی مغناطیسی به طور چشمگیری بیشتر از جاذب بدون قالب متناظر به دست آمده است. این رفتار را می‌توان به دلیل وجود مکان‌های ویژه یون نیکل در ساختار بسیار دانست. لازم به ذکر است همان‌طور که در بخش‌های پیشین اشاره شد، جذب سطحی با بسیار MNIP به دلیل وجود مکان‌های غیراختصاصی در ساختار بسیار است و بنابراین، مقدار جذب برای همه یون‌ها کم‌وبیش یکسان است. از طرف دیگر، مکان‌های ویژه پذیرنده در MIIP از نظر شکل و ساختار، یکنواخت هستند. بنابراین، قابلیت پذیرش یون‌های دیگر با ابعاد متفاوت را ندارند.



شکل ۱۱ مقایسه ظرفیت‌های پیوند بسیارهای MIIP و MNIP و عامل قالب‌گیری برای نیکل و دیگر فلزهای سنگین در شرایط بهینه



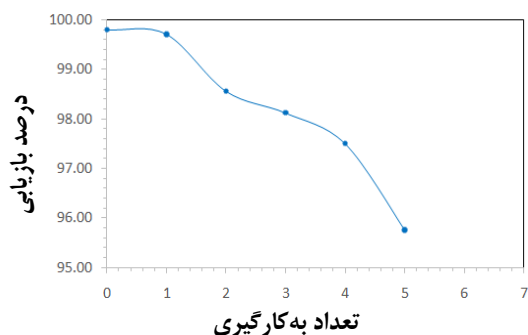
شکل ۱۰ نمودارهای هم‌دما جذب سطحی نیکل بر بسیارهای MIIP و MNIP (a) و پیروی از مدل لانگمویر در رفتار جذب سطحی بسیارها (b) (دمای واکنش: ۲۵ درجه سانتیگراد، وزن بسیار: ۷۸/۸۵ میلی‌گرم، حجم محلول: ۱۰ میلی‌لیتر، pH: ۷/۷۸، زمان فراصوت: ۴۶ دقیقه)

مطالعات گزینش‌پذیری

مقدار گزینش‌پذیری روش در جذب نیکل با بسیار قالب‌یونی مغناطیسی نسبت به دیگر فلزها بررسی شد. بدین منظور، ۷۸/۸ میلی‌گرم از بسیارهای MIIP و MNIP در معرض محلول حاوی نیکل-سرب، نیکل-روی، نیکل-کبالت و یا نیکل-مس با غلظت ۱۰ ppm در pH بهینه قرار گرفتند. پس از رسیدن به تعادل جذب، غلظت فلزها در محلول‌ها با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. با مقایسه عامل قالب‌گیری (α) بسیار MIIP در جذب نیکل نسبت به یون‌های دیگر (شکل ۱۱)، این نتیجه به دست می‌آید که بسیار MIIP تهیه شده می‌تواند به‌عنوان یک جاذب گزینش‌پذیر در جداسازی یون‌های نیکل (II) در حضور سایر کاتیون‌های فلزی

بررسی قابلیت به کارگیری دوباره

قابلیت به کارگیری دوباره بسیار عامل بسیار مهمی برای تشخیص و جداسازی یون هدف با بسیار قالب یونی مغناطیسی در استفاده های پی در پی است. این عامل با بررسی ۵ چرخه جذب و واجذب پی در پی نیکل در شرایط بهینه انجام شد. ظرفیت جذب بسیار قالب یونی مغناطیسی در محلول نیکل تعیین و سپس بسیار جاذب با میدان مغناطیسی خارجی جمع آوری و پس از شستشو و خارج کردن نیکل از آن با حلال شستشو (نیتریک اسید ۰/۵ مولار)، دوباره برای جذب در چرخه بعدی استفاده شد. با توجه به شکل ۱۲، تغییر چشمگیری در عملکرد جاذب تا ۴ چرخه اول مشاهده نمی شود.



شکل ۱۲ نمودار قابلیت به کارگیری دوباره بسیار قالب یونی در سیکل های جذب و بازجذب پی در پی در شرایط بهینه با مقایسه نتیجه های به دست آمده، در چرخه پنجم جذب/واجذب، بازبازی نیکل تنها ۴/۰۵٪ کاهش یافت. انحراف استاندارد بسیار در هر نقطه کمتر از ۲/۴۵ است. این نتیجه ها حاکی از تکرارپذیری و قابلیت استفاده دوباره بسیار دارد.

عامل های واسنجی و آماری

تحت شرایط بهینه، دامنه دینامیکی روش، از غلظت ppm ۰/۱۰ الی ۷۰ گزارش شد. ضریب همبستگی R^2 بزرگتر از ۰/۹۹۸ و معادله خط به صورت

$Y=0.0338X+0.0163$ به دست آمد. در این معادله Y مجذب و X غلظت نیکل برحسب ppm است. حد تشخیص به صورت $LOD=3Sb/m$ بیان می شود (که در آن LOD ، Sb و m به ترتیب حد تشخیص، انحراف استاندارد شاهد و شیب نمودار واسنجی است). حد تشخیص روش با توجه به این معادله، 0.004 ppm گزارش شد. انحراف استاندارد نسبی روش ۳/۲۱٪ برای محلول ppm ۵ نیکل ($n=5$) نشان دهنده دقت قابل قبول روش مطرح شده است. عامل پیش تغلیظ (PF) به صورت نسبت غلظت نهایی در حلال شستشو و غلظت در محلول اصلی گزارش می شود. بدین منظور ۶ نمونه تکراری تحت شرایط بهینه انتخاب و مقدار عامل پیش تغلیظ روش، برابر با ۹۸ به دست آمد.

تعیین نیکل در نمونه های متفاوت ماهی

به منظور به کارگیری روش نامیزه پیکرینگ در تجزیه نیکل نمونه های حقیقی، چهار نوع ماهی (ماهی حلوا، تن، قزل آلا و تیلاپیا) انتخاب شد. برپایه آنچه در بخش های پیشین گفته شد نمونه های ماهی، هضم و آماده سازی شدند. سپس با صافی سلولزی ۰/۴۵ میکرونی صاف و pH محلول با HCl یا NaOH بر ۷/۸ تنظیم شد. ۷۸ میلی گرم بسیار قالب یونی مغناطیسی به محلول نمونه افزوده و به مدت ۴۶ دقیقه در برابر امواج فراصوت قرار گرفتند. نتیجه های بازبازی با سه بار تکرار هر آزمون در جدول ۳ ارائه شده است. دقت درون روز و بین روز با افزودن مقادیر معین از فلز نیکل در سه سطح کم، متوسط و زیاد (۰/۰۰۰، ۰/۵۰۰۰ و ppm ۱/۰۰۰) محاسبه شد. انحراف استاندارد نسبی آزمون درون روز و بین روز به ترتیب از گستره ۲/۲۲۰ الی ۳/۷۶۴ و ۲/۳۰۰ الی ۴/۷۷۶ گزارش شده است.

جدول ۳ نتیجه‌های تجزیه درون روز و بین روز نیکل در نمونه‌های ماهی در شرایط بهینه

نمونه	مقدار افزوده شده (mg ml ⁻¹)	دقت درون روز			دقت بین روز		
		گزارش شده* (mg ml ⁻¹)	RSD (%)	درصد بازیابی	گزارش شده (mg ml ⁻¹)	RSD (%)	درصد بازیابی
حلوا	۰/۰۰۰	N.D.**	۳/۱۳۱	---	۲/۳۰۰	---	
	۰/۵۰۰	۰/۵۰۱	۳/۴۸۱	۱۰۰/۲۰۰	۳/۵۱۰	۱۰۳/۰۰۰	
	۱/۰۰۰	۱/۰۱۱	۲/۲۲۰	۱۰۱/۱۰۰	۲/۷۷۰	۱۰۲/۱۰۰	
قزل‌آلا	۰/۰۰۰	N.D.**	۳/۱۳۱	---	۲/۳۰۰	---	
	۰/۵۰۰	۰/۵۰۱	۳/۴۸۱	۱۰۰/۲۰۰	۳/۵۱۰	۱۰۳/۰۰۰	
	۱/۰۰۰	۱/۰۱۱	۲/۲۲۰	۱۰۱/۱۰۰	۲/۷۷۰	۱۰۲/۱۰۰	
تن	۰/۰۰۰	۰/۰۰۵	۳/۳۰۰	---	۳/۶۲۰	---	
	۰/۵۰۰	۰/۵۱۵	۳/۱۰۰	۱۰۲/۰۰۰	۳/۱۰۰	۱۰۳/۲۰۰	
	۱/۰۰۰	۱/۰۰۵	۳/۷۶۴	۱۰۰/۰۰۰	۴/۷۷۶	۹۹/۸۰۰	
تیلابیا	۰/۰۰۰	N.D.**	۳/۱۳۱	---	۲/۳۰۰	---	
	۰/۵۰۰	۰/۴۰۱	۳/۴۸۱	۸۰/۲۰۰	۳/۵۱۰	۸۵/۰۰۰	
	۱/۰۰۰	۱/۰۲۱	۲/۲۲۰	۱۰۲/۱۰۰	۲/۷۷۰	۱۰۳/۱۰۰	

* مقادیر گزارش شده، میانگین ۵ آزمون هستند.

** تشخیص داده نشد.

نتیجه گیری

روش، افزون بر نوآوری، پیوند به سطح مشترک آب-روغن را تسهیل می‌کند و تشکیل نامیزه پیکرینگ اصلاح شده و پایدار بدون سطح‌فعال‌ها را ممکن می‌سازد. مطالعه ساختار بسیار در دو حالت نامیزه‌ای و جامد به ترتیب با ریزنگارهای نوری و میکروسکوپ الکترونی پویشی مؤید ساختار کروی، همگن و پایدار بسیار است. از نقاط قوت این پژوهش استفاده از حامل‌های مغناطیسی آب‌گریز با ساختار هسته-پوسته در شبکه بسیارهای قالب‌یونی است که منجر به ایجاد ذره‌های کروی همگن و همچنین، سهولت در جداسازی بسیار از فاز مایع شد. بررسی مغناطیس‌پذیری بسیار با طیف VSM ویژگی مغناطیسی قابل قبول بسیار (۱۵ emu/g) را در مرحله جداسازی نشان داد. همچنین، زاویه تماس ایستا بسیار، ویژگی آب‌گریزی (۱۳۶ درجه) و سهولت تشکیل سامانه دوفازی آب-روغن را به دلیل استفاده از نانوذره‌های مغناطیس با پوسته اولتیک اسید فراهم کرد. نتیجه‌های به دست آمده از

در این پژوهش، یک راهبرد جدید، ساده و کاربردی برای تهیه بسیار قالب‌یونی مغناطیسی هسته-پوسته با سامانه بسیار قالب‌گیری نامیزه‌ای پیکرینگ پایدار شده با کیتوسان برای پیش‌تغلیظ و جذب ویژه یون نیکل (II) ارایه شد. در مرحله اول پژوهش، ۲-استیل بنزوفوران تیوسمی کاربازون طی دو مرحله تهیه و از کمپلکس لیگاند با فلز نیکل (II)، به‌عنوان قالب در بسیار قالب‌یونی مغناطیسی استفاده شد. با بررسی طیف‌های FTIR، صحت تهیه دو مرحله‌ای لیگاند و بسیار نهایی با توجه به گروه‌های عاملی موجود در ساختار ترکیب‌های مورد تأیید قرار گرفت. مطالعه‌های کمپلکس‌سنجی بین فلز و لیگاند با تیتراژن طیف‌نورسنجی و به روش محاسبه نسبت مولی انجام و تشکیل کمپلکس فلز با لیگاند به نسبت ۱ به ۲ (ML₂) اثبات شد. به‌کارگیری مولکول خطی کیتوسان با ویژگی زیست‌سازگاری در این

دارد. مکان‌های با تمایل بالا را می‌توان به برهم‌کنش‌های ویژه بین قالب و تکیار عاملی در بسیار مربوط دانست. از طرف دیگر مشاهده شد رفتار جذب سطحی بسیار به‌طور کامل از هم‌دما جذب سطحی لانگمویر پیروی می‌کند (ضریب تعیین: ۰/۹۹۵). با مقایسه عامل قالب‌گیری (α)، ضریب توزیع (Kd)، ضریب گزینش‌پذیری (K) و ضریب گزینش‌پذیری نسبی (K') نیکل در برابر سرب، روی، کبالت و مس مشخص شد که بسیارهای MIIP تهیه‌شده، یک جاذب به‌طور کامل گزینش‌پذیر در جداسازی یون‌های نیکل (II) در حضور سایر کاتیون‌های فلزی است. تجزیه نیکل با روش نامیزه پیکرینگ در بافت چهار نوع ماهی (ماهی حلوا، تن و قزل‌آلا و تیلایپا) انجام و دقت درون روز و بین روز با افزودن مقادیر معین از فلز نیکل در سه سطح محاسبه و انحراف استاندارد نسبی تجزیه درون روز و بین روز به‌ترتیب از گستره ۲/۲۲۰ الی ۳/۷۶۴ و ۲/۳۰۰ الی ۴/۷۷۶ گزارش شد.

سیاسگزاری

بدین‌وسیله نویسندگان این پژوهش از حمایت‌های مالی و معنوی دانشگاه آزاد اسلامی واحد ایلام تشکر و قدردانی می‌کنند.

آزمایش‌های جذب-وا جذب نیتروژن نشان از وجود هم‌دما نوع IV در دامنه فشار نسبی ۰ الی ۱ داشت. مساحت سطح و مجموع حجم حفره‌ها و میانگین قطر حفره‌ها برای بسیار MIIP به‌ترتیب $۲۳۳ \text{ m}^2/\text{g}$ ، $۰/۴۴۴ \text{ cm}^3/\text{g}$ و $۶/۴۳ \text{ nm}$ گزارش شد. ابزارهای آماری و طراحی آزمایش (طرح باکس-بنکن) برای به‌دست آوردن روابط معین بین متغیرهای مستقل، تأثیر کلی آن‌ها بر متغیرهای وابسته و به‌دست‌آوردن بیشینه اطلاعات از حداقل آزمایش‌های ممکن را فراهم ساخت. عامل‌های pH، زمان فراصوت و مقدار بسیار مصرفی به‌عنوان سه عامل کلیدی بررسی و با معادله چندجمله‌ای درجه ۲، رفتار سه عامل به‌طور دقیق مدل شدند. با مطالعه سطح‌پاسخ به‌صورت سه‌بعدی و محاسبه توابع مطلوبیت برپایه داده‌های بازیابی، بیشینه درصد بازیابی نیکل برابر با ۹۹/۷۴٪ و مطلوبیت برابر با ۰/۹۹۶ در شرایط pH برابر با ۷/۷۸، زمان فراصوت برابر با ۴۶ دقیقه و مقدار وزنی بسیار مصرفی برابر با ۷۸/۸۵ میلی‌گرم، به‌دست آمد. برپایه نتیجه بررسی نوع، غلظت و حجم حلال شوینده، ۳ میلی‌لیتر نیتریک اسید ۰/۵ مولار برای دستیابی به بیشینه شستشوی نیکل با کمینه مصرف حلال، انتخاب شد. توانایی تشخیص نیکل با بسیارهای MIIP و MNIP با هم‌دماهای متفاوت بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که مکان‌های پیوندی در بسیار یکسان نیست و دو نوع مکان پیوندی در جذب نیکل نقش

مراجع

- [1] He, R.; Wang, Z.; Tan, L.; Zhong, Y.; Li, W.; Xing, D.; Wei, C.; Tang, Y.; *Microporous and Mesoporous Materials* 257, 212-221, 2018.
- [2] Santos, L.D.; Santos, Q.O.D.; Moreno, I.; Novaes, C.G.; Santos, M.J.S.D; Bezerra, M.A.; *Journal of the Brazilian Chemical Society* 27, 745-752, 2015.
- [3] Panneerselvam, P.; Morad, N; Tan, K.A.; *Journal of Hazardous Materials* 186, 160-168, 2011.
- [4] Hadi, P.; Barford, J.; McKay, G.; *Chemical Engineering Journal* 228, 140-146, 2013.
- [5] Demim, S.; Drouiche, N.; Aouabed, A.; Benayad, T.; Dendene-Badache, O.; Semsari, S.; *Ecological Engineering* 61(Part A), 426-435, 2013.
- [6] Saraswat, R.; Talreja, N.; Deva, D.; Sankararamkrishnan, N.; Sharma, A.; Verma, N.; *Chemical Engineering Journal* 197, 250-260, 2012.

- [7] Mohammadi, S.; Taheri, A.; Rezayati-zad, Z.; Progress in Chemical and Biochemical Research 1, 1-10, 2018.
- [8] Diouf, A.; El Bari, N; Bouchikhi, B.; Talanta 209, 120577, 2020.
- [9] Lee, M. H.; Thomas, J.L.; Liao, C.L.; Jurcevic, S.; Crnogorac-Jurcevic, T.; Lin, H.Y.; Separation and Purification Technology 192, 213-219, 2018.
- [10] Lande, A.; Kroken, M.; Rabben, K.; Retterstol, L.; Am J Med Genet A 176, 175-180, 2018.
- [11] Laatikainen, K.; Branger, C.; Coulomb, B.; Lenoble, V; Sainio, T.; Reactive and Functional Polymers 122, 1-8, 2018.
- [12] Kong, X.J.; Zheng, C.; Lan, Y.H.; Chi, S.S.; Dong, Q.; Liu, H.L.; Peng, C.; Dong, L.Y.; Xu, L.; Wang, X.H.; Anal Bioanal Chem. 410, 247-257, 2018.
- [13] Khan, S.; Hussain, S.; Wong, A.; Foguel, M.V.; Moreira Gonçalves, L.; Pividori Gurgo, M.I.; Taboada Sotomayor, M.D.P.; Reactive and Functional Polymers 122, 175-182, 2018.
- [14] Azimi, M.; Ahmadi Golsefidi, M.; Varasteh Moradi, A.; Ebadii, M.; Zafar Mehrabian, R.; Journal of Analytical Methods in Chemistry 2020, 3646712, 2020.
- [15] Kamari, K.; Taheri, A.; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 86, 230-239, 2018.
- [16] Gatabi, J.; Sarrafi, Y.; Lakouraj, M.M.; Taghavi, M.; Chemosphere 240, 124772, 2020.
- [17] He, J.; Shang, H.; Zhang, X.; Sun, X.; Applied Surface Science 428, 110-117, 2018.
- [18] Jalilian, R.; Taheri, A.; e-Polymers 18, 123-134, 2018.
- [19] Zhou, Z.; Liu, X.; Zhang, M.; Jiao, J.; Zhang, H.; Du, J.; Zhang, B; Ren, Z.; Science of the Total Environment 699, 134334, 2020.
- [20] Mishra, S.; Tripathi, A.; Journal of Environmental Chemical Engineering 8, 103656, 2020.
- [21] Zengin, A.; Utku Badak, M.; Bilici, M.; Suludere, Z; Aktas, N.; Applied Surface Science 471, 168-175, 2019.
- [22] Yu, R.; Zhou, H.; Li, M; Song, Q.; Journal of Electroanalytical Chemistry 832, 129-136, 2019.
- [23] Yazdani, Z.; Yadegari, H.; Heli, H.; Anal Biochem 566, 116-125, 2019.
- [24] Yang, C.; Ji, X.F.; Cao, W.Q.; Wang, J.; Zhang, Q.; Zhong, T.L.; Wang, Y.; Sensors and Actuators B: Chemical 282, 818-823, 2019.
- [25] Colard, C.A.; Teixeira, R.F.; Bon, S.A.; Langmuir 26, 7915-7921, 2010.
- [26] Qiao, X.; Zhou, J.; Binks, B.P.; Gong, X.; Sun, K.; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 412, 20-28, 2012.
- [27] Cui, Z.G.; Cui, C.F.; Zhu, Y.; Binks, B.; Langmuir 28, 314-320, 2011.
- [28] Teixeira, R.F.A.; McKenzie, H.S.; Boyd, A.A.; Bon, S.A.F.; Macromolecules 44, 7415-7422, 2011.
- [29] Shah, B.R.; Li, Y.; Jin, W.; An, Y.; He, L.; Li, Z.; Xu, W.; Li, B.; Food Hydrocolloids 52, 369-377, 2016.
- [30] Ou, H., Chen, Q., Pan, J., Zhang, Y., Huang, Y. and Qi, X.; J Hazard Mater 289, 28-37, 2015.
- [31] Wei, Z.; Wang, C.; Zou, S.; Liu, H.; Tong, Z.; Polymer 53, 1229-1235, 2012.
- [32] Lin, Z.; Zhang, Z.; Li, Y.; Deng, Y.; Chemical Engineering Journal 288, 305-311, 2016.
- [33] Pan, J.; Qu, Q.; Cao, J.; Yan, D.; Liu, J.; Dai, X.; Yan, Y.; Chemical Engineering Journal 253, 138-147, 2014.
- [34] Xu, C.; Uddin, K.M.A.; Shen, X.; Jayawardena, H.S.N.; Yan, M.; Ye, L.; ACS applied materials & interfaces 5, 5208-5213, 2013.
- [35] Davarani, S.S.H.; Rezayati-zad, Z.; Taheri, A.; Rahmatian, N.; Mater Sci Eng C Mater Biol Appl. 71, 572-583, 2017.

- [36] Nezhadali, A.; Mojarrab, M.; Journal of Electroanalytical Chemistry 744, 85-94, 2015.
- [37] Nezhadalia, A.; Sensors and Actuators B. 190, 829-837, 2014.
- [38] Ahmadi, F.; Yawari, E.; Nikbakht, M.; J Chromatogr A 1338, 9-16, 2014.
- [39] Kothari, R.; Sharma, B.; J. Chem. Chem. Sci. 1, 158-163, 2011.
- [40] Chandra, S.; Gupta, L.K.; Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 62, 1089-1094, 2005.
- [41] Drozdov, A.S.; Ivanovski, V.; Avnir, D.; Vinogradov, V.V.; J Colloid Interface Sci. 468, 307-312, 2016.
- [42] Zhang, L.; Li, L.; Dang, Z.M.; J Colloid Interface Sci. 463, 266-71, 2016.
- [43] Zheng, W.; Chen, K.; Zhu, J.; Ji, L.; Separation and Purification Technology 116, 398-404. 2013.
- [44] Gam-Derouich, S.; Ngoc Nguyen, M., Madani, A.; Maouche, N.; Lang, P.; Perruchot, C.; Chehimi, M.M.; Surface and Interface Analysis 42, 1050-1056, 2010.
- [45] Sharma, D.; Ansari, B.; Res. J. Chem. Sci. 1, 125-134. 2011.
- [46] Yang, Y.; Wei, Z., Wang, C.; Tong, Z.; Chemical Communications 49, 7144-7146, 2013.
- [47] Renkecz, T.; Mistlberger, G.N.; Pawlak, M.; Horváth, V.; Bakker, E.; ACS applied materials & interfaces. 5, 8537-8545, 2013.
- [48] Tanev, P.T.; Vlaev, L.T.; Journal of Colloid and Interface Science 160, 110-116, 1993.
- [49] Stalikas, C.; Fiamegos, Y.; Sakkas, V.; Albanis, T.; Journal of Chromatography A 1216. 175-189, 2009.
- [50] Pizarro, C.; Pérez-del-Notario, N.; Sáenz-Mateo, A; González-Sáiz, J.; Talanta 128, 1-8, 2014.

Synthesis of a new magnetic imprinted polymer prepared by chitosan-stabilized Pickering emulsion polymerization for and preconcentration of Nickel in fish samples: Optimization using Box-Behnken design, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies

Farkhonde Bazyar¹, Alireza Taheri^{2,*}

1. M.Sc. student in Department of chemistry, Ilam branch, Islamic Azad University, Ilam, Iran

2. Assistant Prof. in Department of chemistry, Ilam branch, Islamic Azad University, Ilam, Iran

Abstract : In the present study, magnetic ion-imprinted polymer (MIIP) synthesized by Pickering emulsion polymerization has been introduced as a selective adsorbent for ultrasonic-assisted solid phase extraction and preconcentration of Nickel (II). At the first step 2-acetyl benzofuran thiosemicarbazone as a chelating agent and core-shell hydrophobic magnetic nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4@OA$) were synthesized. The polymerization process was carried out in the presence of stoichiometric ratio of ligand-nickel ion, methacrylic acid, 2,2'-azobisisobutyronitrile, chitosan nanoparticles and core-shell hydrophobic magnetic nanoparticles as the template, functional monomer, radical initiator, stabilizer agent, and water/oil emulsion magnetic carrier, respectively. The synthesized ligand and polymer were also characterized by FTIR analysis, Optical microscopy, SEM, EDX, vibrating sample magnetometer, XRD, Nitrogen adsorption-desorption isotherms, and the static water contact angles. The stoichiometric ratio of ligand to metal ion was investigated by the mole ratio method. The optimum conditions of the experiment was obtained by the multivariable design of experiments (Box-Behnken design) as 46 min for ultrasonic time, 7.87 for pH and 78.85 mg for adsorbent dosage. The selectivity, reusability, equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies were also investigated in this research. Isotherm data of MIIPs well fitted the Langmuir model which indicated heterogeneous adsorption for Ni (II). Dynamic linear range, detection limit, and relative standard deviation (RSD) of the proposed method were reported as 0.001 –70 mg/l, 0.004 and 3.21%, respectively by atomic absorption technique. Trace determination of Ni (II) in some fish samples such as salmon, Tuna, Tilapia, butter fish was successfully carried out by the proposed method.

Keywords: Nickel (II) ion; Pickering emulsion polymerization; Magnetic ion-imprinted polymers; Box-Behnken design