

## Research Paper

# Separation, preconcentration and selective measurement of calcium ions by solid phase extraction and ionic imprinted polymers

Leila Baramakeh

Department of Chemistry, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvdasht, Iran  
baramakeh@miau.ac.ir

**Received: 2021.8.30**

**Revised: 2021.11.29**

**Accepted: 2021.12.11**

### Keywords:

Ionic imprinted polymer, Solid phase extraction, Calcium, pyrogallol, methacrylic acid, Ethylene glycol, Azobis isobutyro nitrile, Atomic absorption

**Abstract** Separation and pre-concentration of calcium using Ionic imprinted solid phase extraction (IIP- SPE) have been investigated. The sorbent was synthesized by copolymerization method and was examined by FTIR. Effect of experimental parameters on adsorption such as pH(5), polymer weight(0.1 gr), temperature(35°C), volume (20 mL) and concentration(.5M) of acid used for washing, adsorption(90 min) and desorption time(60 in) were investigated and Optimized.

**Introduction:** IIPs are synthetic materials that detect the target molecule by simulating its structure.. IIPs have tremendous advantages such as pre-selection, as well as ease of preparation. Hence, these materials are now increasingly used in SPE. In this research, a selective polymer for calcium ions has been prepared using ion printing method. Experimental conditions have been investigated and used as an effective and selective adsorbent for the separation of the solid phase of calcium.

**Materials and Methods:** IIP was synthesized by copolymerization method in an acidic environment, using a ligand (pyrogall) , target molecule (calcium) , methacrylic acid as functional monomer , a polymer binder ,ethylene glycol dimethacrylat( EGDMA) and a primer (Azobis isobutyro nitrile).

**Findings:** Effective parameters on separation such as type, concentration and volume of acid, pH of adsorption and desorption, washing time, weight of polymer and temperature were investigated and optimized. The possibility of interfering ions was investigated. Reproducibility and accuracy was acceptable and there was no significant interference. Application of the method in real samples was investigated and acceptable results were obtained.

**Conclusion:** Selective separation of calcium ions in real samples was investigated by using ion printed polymers as adsorbents. Laboratory conditions affecting calcium separation by adsorbent were investigated and optimized.

---

### \*Corresponding author:

**Address:** Department of Chemistry, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvdasht, Iran  
**Tell:** 07143311153...

## Extended Abstract

### Introduction

Most of the analysis time is spent in sample preparation. Therefore, the need to improve sample preparation techniques is increasingly noted. One of the oldest and most widely used methods in this field is liquid-liquid extraction. Solid phase extraction (SPE) is a popular alternative to liquid-liquid extraction and its popularity and application is increasing rapidly. Ionic imprinted polymers are synthetic materials that detect the target molecule by simulating its structure. Ionic imprinting method has been used to eliminate disturbance and concentrate the samples. Ionic imprinted polymers have tremendous benefits such as pre-set selection, as well as being easy and convenient to prepare. Hence, these materials are now increasingly used as sorbent in solid phase extraction. In this research, a selective ionic imprinted polymer for calcium ions has been prepared using ion printing method. Experimental conditions have been investigated and the IIP used as an effective and selective adsorbent for the solid phase extraction of calcium.

### Materials and Methods

For polymer synthesis at first 1 mmol of target molecule (calcium), 5 mmol of ligand (pyrogallol) and 4 mmol of functional monomer were dissolved in a suitable solvent (14 ml of acetonitrile) and allowed to stand for 5 minutes. Then a polymer binder (20 ml of EGDMA) was added, the container was sealed and exposed to nitrogen gas for 15 minutes, then 0.5 g of primer (Azobis isobutyro nitrile) is added to it and placed in a water bath (Ben Marie) at 65 ° C for 24 hours and polymerization is done. In the next step, the target molecule is removed by nitric acid. The control polymer was prepared in this way, only the target molecule was not added. To determine the capacity of the polymer the same amount of synthesized polymer (0.1 g) was added to

solutions with different concentrations of (0.2-120 mg / l) calcium at a constant temperature of 20 ° C and the optimum pH. The solutions were placed in a shaker for 30 minutes and then were centrifuged for 30 minutes. Finally the solutions were filtered. Calcium ion concentrations in solutions were determined using atomic absorption spectroscopy. The above procedure was repeated for non-printed polymer. The results showed that the synthesized polymers have the ability to adsorb calcium ions at different concentrations and imprinting the polymer cause to improve absorption ability of the polymer. We used some real samples (water and waste water samples) containing known amounts of calcium to investigate application of the method. To remove organic materials from the real samples, at first a few milliliters of hydrogen peroxide (30% w / w) was added to 250 ml of sample, the solutions were heated and filtered. Then it was acidified with a dilute solution of nitric acid and stored in a polyethylene container.

### Results & Discussion

In this research, the ability of selective separation of calcium ions in real samples by using ionic imprinted polymers as adsorbents was investigated. Polymerization was performed by copolymerization method. To investigate the imprinting effect of the polymer, synthesis was performed once in the presence of the target ion (calcium) and once without it (ionic imprinted polymer and non-printed polymer). It was shown that polymerization was well performed and effectively imprinted. Experimental conditions affecting calcium separation by adsorbent were investigated and optimized. The adsorbent properties were investigated. The maximum adsorption of 36 and 24 mg / g were obtained for printed and unprinted polymers, respectively, which indicates the polymer adsorption efficiency and effective

-ness of imprinting. Structure of the synthesized polymer was examined by infrared spectroscopy in the spectra removing of the target molecule and the creation of cavities was well shown. The similarity of the structure of the spectra indicates their similar structure. Two significant peaks in the range 1160 (C–O stretching) and 1600 (C=O stretching) indicates the structure of ethylene glycol dimethacrylic acid as a crosslinker. A broad peak in the range of 3400 nm was observed in both spectra, which corresponds to the OH functional group of monomer and a decrease in the adsorption frequency before washing indicates an intramolecular hydrogen bond. In order to achieve the maximum extraction, experimental parameters were optimized. This parameters included, volume of nitric acid for washing calcium ions from the surface of the polymer (optimum value= 20 ml), the time required to wash calcium ions from the polymer surface (optimum Time=60 min), optimum amount of polymer (optimum polymer weight = 0.1 g) Then the percentage of calcium absorption at different temperatures was investigated. The results showed that the maximum absorption is observed at 20 ° C. This temperature was selected as optimal. To obtain the linear range, a calibration curve was drawn. For this purpose, different concentrations of calcium were made with calcium nitrate salt and its adsorption was measured. The concentration of calcium relative to its adsorption was linear in the range of 0.1 to 160 mg / l and follows the law of beer. To test the reproducibility of the method, five similar experiments were performed in the linear range. According to the results obtained the accuracy and precision of the method is good. In order to investigate the possible interferences for selective separation of calcium in the environmental samples. Two solutions were made for each cation, one in the presence of the disturbing cation and the other without its presence, and then the adsorption of both solutions was investigated. It was observed that even in the presence of high concentrations of magnesium ions (the

main interference) in the solution, very selective separation is performed and does not cause disturbance. Extraction of calcium in natural samples (including well water spiked distilled water and city water) under optimal conditions were done. The results indicate the applicability of this method for extraction calcium in natural samples.

### **Conclusion**

Polymerization was performed by precipitation method. To investigate the imprinting effect of the polymer, synthesis was performed once in the presence of the target ion (calcium) and once without it (ionic imprinted polymer and non-printed polymer). It was shown that polymerization was well performed and effectively imprinted. Experimental conditions affecting calcium separation by adsorbent were investigated and optimized. The adsorbent properties were investigated. The maximum adsorption of 36 and 24 mg / g were obtained for printed and unprinted polymers, respectively, which indicates the polymer adsorption efficiency and effectiveness of imprinting.

### **Ethical Considerations**

#### **Compliance with ethical guidelines**

All subjects fulfill the informed consent.

### **Acknowledgments**

We gratefully acknowledge the financial support of this work by Marvdasht Islamic Azad University research council

### **Authors' contributions**

Design and conceptualization, methodology, data analysis and final writing: Leila Baramakeh

### **Conflicts of interest**

The author declared no conflict of interest.

## مقاله پژوهشی

## جداسازی، پیش تغلیظ و اندازه گیری انتخابی یون کلسیم با روش استخراج فاز جامد و پلیمرهای چاپی یونی

لیلا برامکه

استادیار گروه شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۶/۸

تاریخ داوری: ۱۴۰۰/۰۹/۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۲۰

## واژه‌های کلیدی:

پلیمر چاپی یونی، پیروگال، کلسیم، استخراج فاز جامد، جذب اتمی

**چکیده:** در این تحقیق با استفاده از روش استخراج فاز جامد از پلیمرهای چاپی امکان جداسازی، پیش تغلیظ و اندازه گیری کلسیم مورد بررسی قرار گرفته است. به این منظور ابتدا پلیمر چاپ شده برای یون کلسیم تهیه شد. پلیمر به روش کوپلیمریزاسیون با استفاده از پیروگال در محیط اسیدی و دمای ۵۶ درجه سانتیگراد سنتز شد. پلیمر با روش FTIR بررسی شد. برای شویس هدف (کلسیم) از سطح پلیمر از نیتریک اسید ۱ مولار استفاده شد. ظرفیت جذب به روش Batch مورد بررسی قرار گرفت. حداکثر ظرفیت ۳۶ میلی گرم بر گرم بدست آمد. اثر پارامترهای مختلف از قبیل pH، وزن پلیمر، اثر دما بر جذب، حجم و غلظت اسید مورد استفاده برای شویس، زمان موثر جذب و واجذبی مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه تعیین شد. سپس اثر مزاحمت احتمالی یونهای دیگر به ویژه منیزیم بررسی شد و در نهایت کاربرد روش در جداسازی یون کلسیم از نمونه های طبیعی بررسی شد و نتایج حاصله، ویژه بودن روش و کاربرد آن در اندازه گیری تکرار پذیر کلسیم در نمونه های حقیقی را نشان داد.

**مقدمه و هدف:** استخراج انتخابی کلسیم با روش استخراج فاز جامد و پلیمرهای چاپی یونی

**مواد و روش‌ها:** مواد مورد استفاده محصول شرکت مرک می باشد. پلیمر چاپی یونی با روش رسوبگیری سنتز شد و با استفاده از روش FTIR بررسی شد. اندازه گیری یونها پس از استخراج با روش جذب اتمی انجام شد.

**یافته‌ها:** پلیمر چاپی یونی سنتز شده توانایی جداسازی انتخابی یون کلسیم را بصورت موثر دارد.

**بحث و نتیجه گیری:** با استفاده از روش چاپ یونی و لیگاند پیروگال میتوان پلیمر چاپی یونی سنتز کرد که قادر است به عنوان یک جاذب بشکل موثر و کاملاً انتخابی در نمونه های طبیعی و در حضور عناصر مداخله گر بکاربرده شود.

## مقدمه

نمونه به وسیله استخراج مایع مایع بندرت به طور کامل صورت می گیرد، فرایند کندی است و مستلزم کارز یادی می باشد. نگرانیهای زیست محیطی نیز در بکارگیری و دفع مقادیر زیادی از حلالهای آلی، آن را مشکل تر نموده است. سالهاست که استخراج فاز جامد (SPE) به عنوان یک روش جایگزین بکار برده شده است و محبوبیت و کاربرد آن با

قسمت عمده ای از زمان آنالیز نمونه صرف آماده سازی آن می شود. بنابراین ضرورت بهبود تکنیکهای آماده سازی نمونه بیش از پیش احساس می شود. یکی از روشهای قدیمی و پر کاربرد در این زمینه استخراج مایع - مایع است. [۱] از این روش برای حذف مزاحمت و تغلیظ نمونه مورد اندازه گیری استفاده می شده است. اما بازایی اجزای

\* نویسنده مسئول: لیلا برامکه

نشانی: گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مرودشت

تلفن: ۰۷۱۴۳۳۱۱۵۳

پست الکترونیکی: baramakeh@miau.ac.ir

مول لیگاند (پیروگالول) و ۴ میلی مول مونومر عامل دار (متاکریلیک اسید) در حلال مناسب حل شد (۱۴ میلی لیتر استونیتریل) و به مدت ۵ دقیقه به آن ها زمان داده شد. سپس عامل پیوند زنده پلیمر (۲۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول دی متاکریلات) به آن اضافه شد، درب ظرف پوشانده شد و به مدت ۱۵ دقیقه در معرض گاز نیتروژن قرار گرفت. سپس ۰/۵ گرم آغازگر (آزو بیس ایزو بوتیرونیتریل) اضافه شده و بمدت ۲۴ ساعت در حمام آبی (بن ماری) در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد قرار داده شد و پلیمریزاسیون انجام شد. در مرحله بعد مولکول هدف توسط اسید نیتریک خارج شد. پلیمر شاهد مربوطه به همین صورت تهیه شده فقط مولکول هدف اضافه نمی شود.

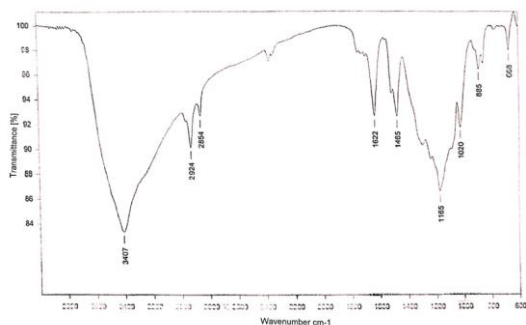
#### بررسی پلیمر چاپی یونی

ساختار پلیمر سنتز شده توسط اسپکتروسکوپی مادون قرمز بررسی شد. (شکل ۱) از پلیمر بدست آمده در دو حالت قبل از شویش و یکبار هم بعد از شویش آنالیت طیف مادون قرمز گرفته شد. تغییرات خروج مولکول هدف و ایجاد حفره خالی به خوبی نشان داده شد. مشابهت ساختار طیف ها نشان دهنده ساختار مشابه ترکیبات است. دو پیک قابل توجه در محدوده ۱۱۶۰ (کششی C-O) و ۱۶۰۰

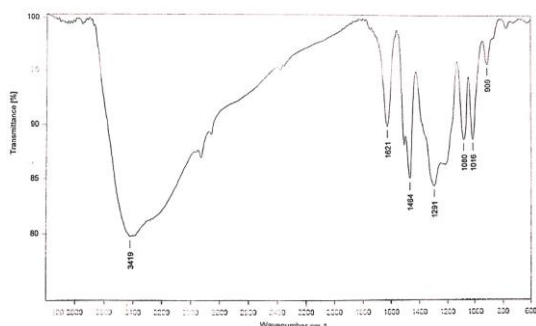
(کششی C=O) دهنده وجود ساختار اتیلن گلیکول دی متاکریلات بعنوان پیوند دهنده عرضی است. پیک پهنی در محدوده ۳۴۰۰ نانومتر در هر دو طیف مشاهده شد که مربوط به گروه عاملی OH مونومر می باشد و کاهش در فرکانس جذب قبل از شویش حاکی از پیوند هیدروژنی درون مولکولی است.

(الف)

برای سنتز پلیمر ابتدا یک میلی مول مولکول هدف (کلسیم) و ۵ میلی



(ب)



شکل ۱. طیف IR پلیمر قالب گیری شده (الف) قبل از شویش و (ب) بعد از شویش

سرعت زیادی روبه افزایش است. [۲] استخراج فاز جامد نسبت به استخراج مایع- مایع به سادگی اتوماسیون می شود، سریعتر است و عموماً راندمان بیشتری دارد، ذرات مورد استفاده در استخراج فاز جامد از عوامل غیرآلاینده هستند، و مقدار حلالهای مایع مورد استفاده به میزان قابل توجهی کمتر از استخراج مایع- مایع می باشد. انجام موفق استخراج فاز جامد دارای دو ضرورت اساسی می باشد، ذرات استخراج کننده تکرار پذیری زیادی در جذب ماده حل شده مورد نظر داشته باشند و مواد حل شده مورد نظر بایستی به راحتی و بطور کامل از ذرات استخراج کننده شویش شوند. [۳] پلیمرهای چاپی (حک) یونی موادی مصنوعی هستند که تشخیص یون هدف

را با شبیه سازی از ساختار آن انجام میدهند [۴-۵] را ارائه کردند. اساساً پلیمرهای نقش انداز یونی با پلیمریزاسیون مونومر کارآمد و عامل کراس لینک کننده متقاطع در حضور الگو آماده می شود پس از پلیمریزاسیون یون قالب گیری شده از پلیمر خارج می شود و جای خالی آن بصورت یک حفره باقی می ماند این حفره از نظر شکل و اندازه از مولکول هدف الگو برداری شده است و بنابراین پلیمر حاصل به شکل ویژه قادر به برهمکنش دوباره با این یون یا ترکیب های مشابه است [۶] پلیمرهای چاپی یونی مزایای فوق العاده ای از قبیل گزینش از پیش تعیین شده، پایداری بالا و تهیه آسان را دارند. از این رو این مواد در حال حاضر بطور فزاینده ای برای استخراج فاز جامد مورد استفاده قرار می گیرند. در این تحقیق با استفاده از روش چاپ یونی، پلیمر انتخابگری برای یون کلسیم تهیه شده است. شرایط آزمایشی بررسی شده و بعنوان یک جاذب موثر و انتخابگر برای جدا سازی فاز جامد کلسیم بکاربرده شده است.

#### مواد و روشها

ترکیبات شیمیایی مورد نیاز با درجه خلوص بالا و بدون انجام خالص سازی بعدی همه از شرکت مرک خریداری شدند. محلول ها با استفاده از آب دوبار تقطیر آماده شدند کلیه اندازه گیری های pH بوسیله pH Meter ساخت شرکت متر اتم انجام گردید. سانتریفیوژ با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ ساخت شرکت شیمی فن صورت پذیرفت. اندازه گیری های طیف سنجی جذب اتمی با دستگاه پریکن المر و با استفاده از لامپ هالوکاتد کلسیم و شعله استیلن- هوا انجام گرفت.

#### آماده سازی نمونه

##### حقیقی

برای آماده سازی آب و پساب به ۲۵۰ میلی لیتر از هر کدام از نمونه های حقیقی، برای حذف مواد آلی چند میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد وزنی/ وزنی افزوده شد و محلول های مورد نظر حرارت داده شد. پس از عبور از کاغذ صافی با محلول رقیق اسید نیتریک اسیدی شد و در ظرف پلی اتیلنی نگهداری شد.

##### سنتز

##### پلیمر

## نتایج و بحث:

به منظور یافتن شرایط بهینه استخراج یون کلسیم اثر پارامترهای آزمایشگاهی موثر بر جداسازی بررسی شد.

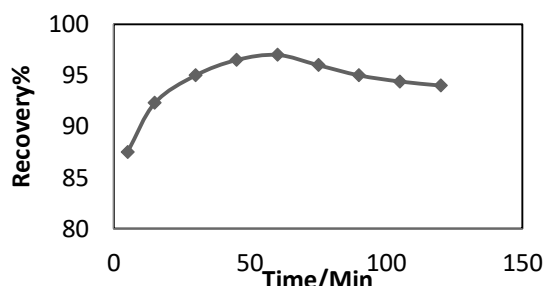
بررسی اثر نوع و غلظت اسید بر واچیدی یون از سطح پلیمر

یکی از پارامترهای مورد بررسی نوع و غلظت اسید بکار برده شده برای شستشوی کاتیون از سطح پلیمر می باشد. به این منظور از اسیدهای استیک و نیتریک ۰/۵ مولار استفاده شد. با استفاده از اسید استیک شویش قابل قبولی مشاهده نشد و در نتیجه از غلظت های مختلف اسید نیتریک برای بررسی بیشتر استفاده شد. غلظت های مختلف اسید در محدوده ۰/۵ تا ۲ مولار تهیه و مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲) اسید نیم مولار بعنوان بهینه انتخاب شد

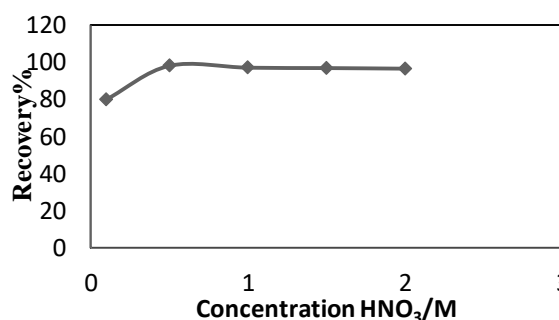
بررسی مدت زمان مورد نیاز برای شستشوی یون کلسیم از سطح

پلیمر

برای یافتن شرایط بهینه شویش تاثیر مدت زمان های مختلف تماس محلول شویش بر پلیمر جهت جداسازی یون کلسیم از سطح پلیمر بررسی شد. به این منظور در ۵ طرف مقادیر مساوی از پلیمر ریخته و به هر کدام ۲۰ میلی لیتر محلول اسید نیتریک ۰/۵ مولار اضافه شد. محلولها به مدت زمانهای مختلف رها شدند (۵، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰) در این حین محلول توسط همزن مغناطیسی بهم زده شد سپس پلیمر از محلول جدا شده و غلظت محلولها تعیین شد. حداکثر جذب در زمان ۶۰ دقیقه مشاهده شد. و این زمان بعنوان زمان بهینه شویش انتخاب شد. (شکل ۴)



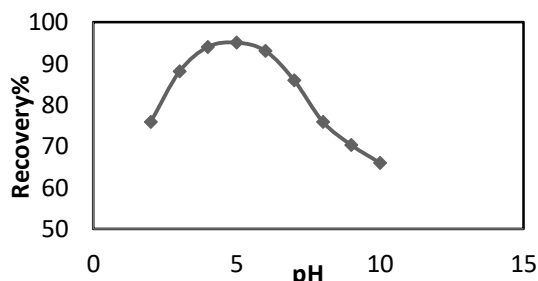
شکل ۴. بررسی مدت زمان بهینه جهت شویش یون کلسیم از سطح پلیمر (محلول کلسیم ۵ میلی گرم بر لیتر و ۰/۱ گرم پلیمر)



شکل ۲. اثر غلظت اسید نیتریک بر شویش کلسیم (محلول کلسیم ۵ میلی گرم بر لیتر و ۰/۱ گرم پلیمر)

بررسی اثر PH بر جداسازی

۰/۱ گرم از پلیمر پرینت شده خشک دقیقاً وزن شد، و ۵ میلی لیتر محلول ۵ میلی گرم بر لیتر کلسیم نیترات و ۵ میلی لیتر از محلول pH های مختلف که از قبل تهیه شد به مقادیر فوق اضافه کرده و محلول هم زده میشود، سر ظرف را بسته و بعد از ۹۰ دقیقه غلظت محلولها اندازه گیری شد. درصد کاتیون بازیابی شده نسبت به pH رسم شد. (شکل ۵) pH اپتیمم pH ی است که در آن pH بیشترین میزان کاتیون بر روی پلیمر جذب شود. که پلیمر در pH=۵ بیشترین مقدار جذب را دارد و به عنوان بهینه انتخاب شد.

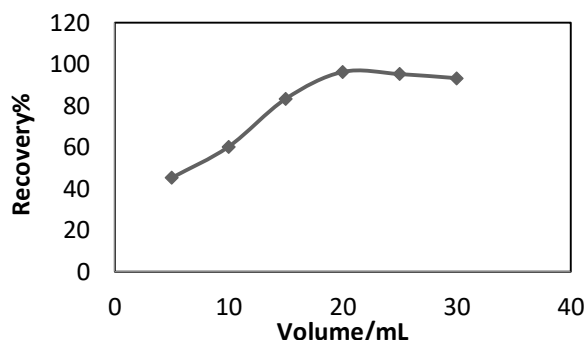


شکل ۵. تاثیر pH بر میزان جذب یون کلسیم بر سطح پلیمر (محلول کلسیم ۵ میلی گرم بر لیتر و ۰/۱ گرم پلیمر)

بررسی زمان بهینه جذب کاتیون بر پلیمر

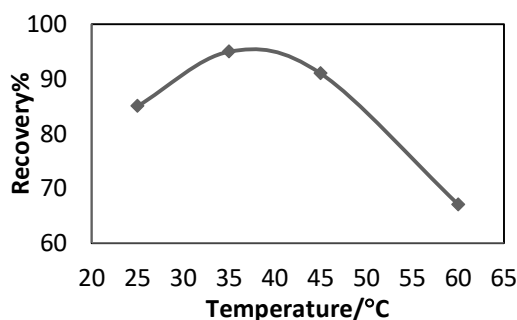
بررسی اثر حجم اسید نیتریک

به منظور دستیابی به حجم بهینه اسید نیتریک جهت شویش یون کلسیم از سطح پلیمر، پلیمر تهیه شده در مجاورت حجم های مختلف از اسید نیتریک ۰/۵ مولار قرار داده شد. با توجه به نتایج حداکثر جذب در حجم ۲۰ میلی لیتر مشاهده شد و به عنوان حجم بهینه انتخاب شد (شکل ۳)



شکل ۳. بررسی اثر حجم اسید نیتریک برای شویش یون کلسیم از پلیمر (محلول کلسیم ۵ میلی گرم بر لیتر و ۰/۱ گرم پلیمر)

ارن مایرهای مشابه برای انجام آزمایش شماره گذاری شد. و در هر کدام از ظرفها ۱۰ میلی لیتر محلول ۵ میلی گرم بر لیتر کلسیم نیترات و به ۰/۱ گرم از پلیمر پرینت شده اضافه شد. و به مدت زمان بهینه شده (۹۰ دقیقه) ظرفها در دماهای مختلف در حمام پارافین (برای کنترل دما) قرار داده شد. نمونه ها در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۶۰ درجه قرار داده شد و به اندازه زمان ایتیم به نمونه ها فرصت داده شد سپس نمونه ها را صاف کرده و جذب آنها با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. درصد جذب کلسیم در دماهای مختلف بررسی شد. نتایج حاصل نشان داد که در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد حداکثر جذب مشاهده می شود. که این دما به عنوان بهینه انتخاب شد. (شکل ۸)



شکل ۸. تاثیر دما بر میزان جذب کاتیون بر سطح پلیمر (محلول کلسیم ۵ میلی گرم بر لیتر در PH=۵)

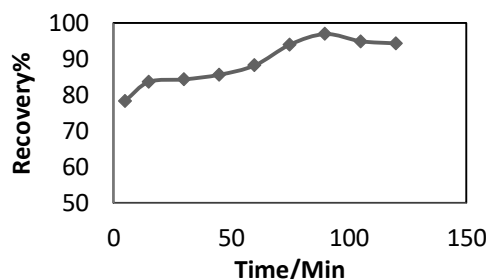
تکرار پذیری روش، محدوده خطی و منحنی کالیبراسیون در شرایط بهینه با استفاده از روش استخراج فاز جامد و پلیمر چایی یونی، کلسیم استخراج و غلظت آن اندازه گیری شد. برای بدست آوردن محدوده خطی، منحنی کالیبراسیون رسم شد. به این منظور غلظتهای مختلف از کلسیم با نمک نیترات کلسیم ساخته شد و جذب اندازه گیری شد غلظت کلسیم نسبت به جذب آن رسم شد. در محدوده ۰/۱ تا ۱۶۰ میلی گرم بر لیتر نمودار خطی است و از قانون بیر تبعیت می شود. برای بررسی قابلیت تکرار پذیری روش، پنج آزمایش تکراری در محدوده خطی انجام شد. با توجه به نتایج بدست آمد (جدول ۱). صحت و دقت روش قابل قبول است.

مقدار اضافه شده	میانگین بدست آمده (±SD)	انحراف % استاندارد نسبی
۰/۵	±۵/۰/۱۵	۳/۰
۵	±۵/۱۸	۳/۶
۱۰	±۵/۱۵	۳/۱
۱۵	±۱۰/۳۱	۳/۳
۴۵	±۴۵/۸	۱/۷
۱۰۰	±۱۰۰/۵	۱/۵

جدول ۱- تکرار پذیری روش (۰/۱ گرم پلیمر، ۳۵°C در PH=۵)

#### بررسی ظرفیت پلیمر

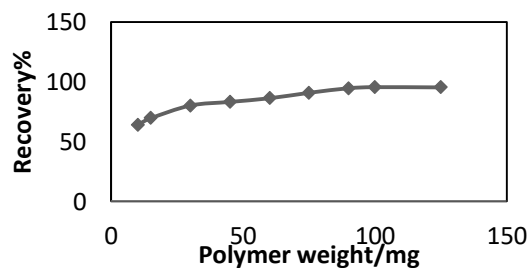
۲۵۰ میلی لیتر محلول ۵ میلی گرم بر لیتر از کلسیم نیترات در pH بهینه (۵) تهیه شد. مقادیر مساوی (۰/۱ گرم) از پلیمر پرینت شده خشک دقیقاً وزن شد در داخل ظرفهای شماره گذاری شده ریخته شد. سپس به هر ظرف ۱۰ میلی لیتر از محلول ۵ میلی گرم بر لیتر کلسیم نیترات اضافه، سر ظرفها را بسته و کاملاً بهم زده شد. محلول ها به ترتیب پس از ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۰۵، ۱۲۰ دقیقه صاف شده و جذب بوسیله دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد و درصد جذب کاتیون بر سطح پلیمر محاسبه گردید. درصد کاتیون جذب شده نسبت به زمان رسم شد، پس از ۹۰ دقیقه حداکثر جذب مشاهده شد بنابراین بعنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد (شکل ۶)



شکل ۶. منحنی تاثیر زمان بر حسب دقیقه بر میزان جذب کاتیون بر سطح پلیمر (محلول کلسیم ۵ میلی گرم بر لیتر و ۰/۱ گرم پلیمر و PH=۵)

#### بررسی اثر وزن پلیمر بر جذب

۲۵۰ میلی لیتر محلول ۵ میلی گرم بر لیتر کلسیم نیترات در PH=۵ تهیه شد. مقادیر مختلفی از پلیمر پرینت شده خشک (۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۰۵، ۱۲۰، ۱۵۰) دقیقاً وزن شد، در داخل ظرفهای شماره گذاری شده ریخته شد و سپس به هر ظرف ۱۰ میلی لیتر از محلول ۵ میلی گرم بر لیتر کلسیم نیترات اضافه و سر ظرفها را بسته و کاملاً بهم زده شدند. ۹۰ دقیقه به محلول ها فرصت داده بعد محلولهای فوق صاف شده و جذب آن ها بوسیله دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. اگر وزن پلیمر نسبت به درصد کاتیون جذب شده رسم شود. اولین نقطه ای که منحنی به حالت مسطح می رسد مر بوط به وزن ایتیم است با توجه به داده ها ۰/۱ گرم بعنوان وزن بهینه پلیمر انتخاب شد. (شکل ۷)



شکل ۷. تاثیر وزن پلیمر بر میزان کلسیم جذب شده (محلول کلسیم ۵ میلی گرم بر لیتر، ۰/۱ گرم پلیمر در PH=۵)

#### بررسی اثر دما بر جذب پلیمر

نهایت درصد بازیابی محاسبه شد. نتایج بیانگر قابلیت کاربرد این روش برای اندازه گیری کلسیم در نمونه های طبیعی است. (جدول ۲)

نمونه حقیقی	جذب اتمی (mg/l)	استخراج فاز جامد (mg/l)	درصد بازیابی
آب شهر	۱۵۸/۲۴	۱۶۰/۱۲	۱۰۱/۱۸
آب رودخانه	۸۶/۰۰	۸۵/۵۴	۹۹/۴۶
آب مقطر آلوده شده	۵/۰۰	۴/۹۳	۹۸/۶۰
آب مقطر آلوده شده	۱/۰۰	۱/۰۲	۱۰۲

جدول ۲- نتایج اندازه گیری یون کلسیم در نمونه طبیعی

### نتیجه گیری

در این تحقیق با استفاده از پلیمر های چایی یونی به عنوان جاذب قابلیت جداسازی انتخابی یون کلسیم در نمونه های حقیقی بررسی شد. پلیمریزاسیون به روش رسوبی انجام شد، برای بررسی موثر بودن حکاکی پلیمر، سنتز یکبار در حضور یون هدف (کلسیم) و یکبار بدون حضور آن انجام شد (پلیمر چایی یونی و پلیمر غیر چایی). برای بررسی پلیمر سنتز شده از روش اسپکتروسکوپی مادون قرمز استفاده شد و نشان داده شد که پلیمریزاسیون بخوبی و حکاکی یون بشکل موثری انجام شده است. شرایط آزمایشگاهی موثر بر جداسازی کلسیم توسط جاذب بررسی و بهینه شد. حداکثر جذب ۳۶ و ۲۴ میلی گرم بر گرم به ترتیب برای پلیمر چاپ شده و چاپ نشده بدست آمد که نشان دهنده کارایی جاذب و موثر بودن حکاکی آن است.

### مشارکت نویسندگان

طراحی و ایده پردازی، روش شناسی و تحلیل داده ها؛ و نگارش نهایی:

### تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

### ملاحظات اخلاقی

#### پیروی از اصول اخلاق پژوهش

در مطالعه حاضر، فرم های رضایت نامه آگاهانه توسط تمامی آزمودنی ها تکمیل شد.

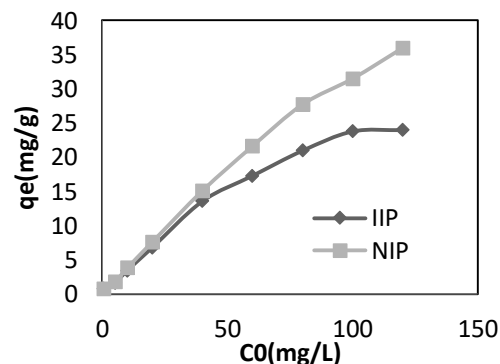
### تشکر و قدردانی

نویسنده از معاونت پژوهشی دانشگاه مرودشت به خاطر حمایت در انجام کار تحقیقاتی حاضر تشکر و قدردانی می کند.

در این مرحله، برای تعیین ظرفیت پلیمر، محلولهایی با غلظتهای ۰/۲-۱۲۰ میلیگرم بر لیتر کلسیم همراه با پلیمر سنتز شده در دمای ثابت ۲۰ درجه سانتیگراد مورد مطالعه قرار گرفت. برای تعیین ظرفیت جاذب، مقادیر مساوی (۰/۱ گرم) از پلیمر چاپ شده را در چندین ظرف مشابه ریخته و به هر ظرف ۲۰ میلی لیتر محلول یون کلسیم در pH بهینه اضافه شد و محلول ها برای ۹۰ دقیقه در شیکر قرار گرفتند. سپس محلول سانتریفیوژ شد و در آخر محلول ها فیلتر شدند. غلظت یون کلسیم در محلول ها با استفاده از طیف سنجی جذب اتمی تعیین شد. روش فوق برای پلیمر غیر چایی تکرار شد. نتایج مطالعه ظرفیت پلیمرهای چایی و غیر چایی (شکل ۹) نشان می دهد که پلیمرهای سنتز شده توانایی جذب یون های کلسیم در غلظت های مختلف را دارند. حداکثر ظرفیت جذب برای پلیمرهای چایی و غیر چایی به ترتیب ۳۶ میلی گرم بر گرم و ۲۴ میلی گرم در گرم بود. ظرفیت پلیمر سنتز شده برای جذب کلسیم از فرمول زیر محاسبه می شود:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (1)$$

که در آن  $q_e$  ظرفیت پلیمر (mg/g)،  $C_e$  غلظت نهایی،  $C_0$  غلظت اولیه (mg/L)،  $W$  وزن پلیمر (gr) و  $V$  حجم محلول (L) است.



شکل ۹- بررسی ظرفیت پلیمر

### بررسی اثر مزاحمت ها

به منظور بررسی اینکه آیا کاتیونهای موجود در محیط برای جداسازی انتخابی کلسیم ایجاد مزاحمت یا اینکه هیچ نوع مزاحمتی ایجاد نمی کنند، کاتیونهای مشابه کاتیون اصلی انتخاب گردید. محلولهای کاتیونهای فوق ساخته شد شبیه به مراحل قبلی در  $PH=5$  برای هر کاتیون دو محلول ساخته شد یکی در حضور کاتیون مزاحم و دیگری بدون حضور آن، سپس جذب هر دو محلول بررسی شد. مشاهده شد که حتی در حضور غلظت بالای یون منیزیم (مداخله گر اصلی) در محلول، جداسازی بسیار انتخابی انجام شده و مزاحمتی ایجاد نمی شود.

### اندازه گیری کلسیم در نمونه های طبیعی

۵۰ میلی لیتر از نمونه طبیعی شامل آب چاه، آب مقطر آلوده شده و آب شهر، در شرایط بهینه با ۰/۱ گرم از پلیمر خشک شده در تماس قرار داده شد. پس از جداسازی پلیمر از محلول، غلظت نمونه در محلول باقیمانده و محلول شستشو با روش افزایش استاندارد محاسبه شد و در



## References

1. Shoutao M., Jinfang L., Lumin L. and Xianyong S. Liquid-Liquid Extraction of Benzene and Cyclohexane Using Sulfolane-Based Low Transition Temperature Mixtures as Solvents: Experiments and Simulation Energy Fuels 2018; 32(7), 8006–8015.
2. Zwir-Ferenc. A., Biziuk M. Solid Phase Extraction Technique - Trends, Opportunities and Applications Polish J. of Environ. Stud 2006 15 (5), 677-690.
3. Yongsheng Z. , Chunxia L. and Shoujian L. Solid phase extraction of uranium(VI) onto benzoylthiourea-anchored activated carbon , Journal of Hazardous Materials 2010, 176(1-3), 119-124. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.005
4. Wulff G., Sarhan A “Use of Polymers with Enzyme-Analogous Structures for the Resolution of Racemates “, Angew. Chem. Int. Ed. Engl . 1972 (11), 341- 344.
5. Ramstroem O., Andersson I. and Mosbach K. Recognition sites incorporating both pyridinyl and carboxy functionalities prepared by molecular imprinting J. Org. Chem. 1993, 58(26) 7562–7564. doi.org/10.1021/jo00078a041
- 6 . Tamayo F.G. Turiel Martin-Esteban E. Molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction and solid-phase micro extraction: Recent developments and future trends Journal of Chromatography A. 2007, 1152(1-2) 32-40. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.08.095