

سنتز جاذب پلیمری نوین جهت پیش تغلیظ و جداسازی آلومینیوم از محلول‌های آبی (با تأکید بر نمونه آب قنات)

نگین یزدانیان^{*}، همایون احمد پناهی^۲ و محمد ربانی^۳

۱- گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز

۳- گروه شیمی دریا، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۰/۱۸

چکیده

پلیمرهای قالب مولکولی (Molecularly Imprinted Polymers)، مواد پلیمری سنتزی با مکان‌های شناسایی اختصاصی می‌باشند. این مکان‌های شناسایی، از نظر شکل، اندازه و گروه‌های عاملی، مکمل مولکول هدف بوده و مکانیسم واکنش آن با مولکول هدف، براساس تشخیص مولکولی شکل می‌گیرد. در این پژوهش، نوعی پلیمر قالب یونی جدید، جهت حذف یون‌های آلومینیوم از محلول‌های آبی ارائه شده است. این پلیمر با کوپلیمریزاسیون آلایل گلاسیدیل اتر/ ایمینودی استیک اسید به‌عنوان مونومرهای عاملی، N',N-متیلن بیس آکریل آمید به‌عنوان اتصال دهنده عرضی و آغازگر رادیکالی ۲ و ۲'-آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل تهیه گردید. پلیمر فوق توسط روش‌های اسپکتروفوتومتری تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی پویشی و آنالیز عنصری مورد ارزیابی قرار گرفت. تأثیر شرایط تجربی مختلف از جمله pH، زمان جذب و واجذب و نوع شوینده، بر راندمان استخراج بررسی شد. شرایط بهینه جذب آلومینیوم در pH ۴/۵ و شویش با ۵ میلی لیتر اسید نیتریک ۰/۵ مولار حاصل شد. ظرفیت جذب این پلیمر، ۶۲/۴ (میلی گرم/گرم) در ۲۰°C می‌باشد. توانایی پلیمر در جذب یون Al(III) در نمونه حقیقی آب قنات کوثر (در شرق شهر تهران) نیز، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج به وضوح نشان داد که Al(III) به خوبی توسط پلیمر سنتزی جذب و حفظ می‌گردد.

واژگان کلیدی: یون آلومینیوم، پلیمر قالب یونی، آلایل گلاسیدیل اتر، ایمینو دی استیک اسید، پیش

تغلیظ

مقدمه

از ابتدای دهه ۱۹۷۰ میلادی توجه فزاینده‌ای بر روی تأثیرات فلزات سنگین بر سلامت انسان و اکوسیستم‌های زیست محیطی شده است. فلزات سنگین مشکلات جدی و اساسی هستند، زیرا این قبیل فلزات قادرند در سیستم‌های اکولوژیکی تجمع یابند و با افزایش تدریجی غلظت، تأثیرات نامطلوبی بر این سیستم‌ها ایجاد نمایند. اکثر قریب به اتفاق واحدهای تولید کننده فاضلاب صنعتی حاوی فلزات سنگین، فاقد سیستم‌های تصفیه بوده و روزانه مقادیر فراوانی فاضلاب صنعتی وارد محیط زیست یا شبکه فاضلاب شهری می‌شود که باعث آلودگی منابع آبی می‌گردد. بنابراین باید غلظت این آلاینده‌ها تا سطح استانداردهای مطلوب، کاهش یابد و در صورتی که از نظر اقتصادی با ارزش باشند، می‌باید آنها را مجدداً بازیافت نمود (Kostenko, 2000). روش‌های متعددی برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی موجود است. از مهم‌ترین این روش‌ها می‌توان به تعویض یونی، رسوب‌دهی شیمیایی، فرایندهای غشایی و استخراج با حلال اشاره نمود (Anezaki et al., 1998). اغلب این تکنیک‌ها دارای معایبی از قبیل گرانی دستگاه‌ها و فرایند، ایجاد مواد سمی و نیاز به انرژی و فضای زیاد هستند (Lo Coco et al., 2000).

جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی، موضوع بسیاری از تحقیقات در سال‌های اخیر می‌باشد و تلاش‌هایی به منظور تولید و توسعه مواد ارزان قیمت برای حذف و کنترل آلودگی ناشی از فلزات سنگین از محلول‌های آبی از قبیل پساب‌های صنعتی و طبیعی صورت گرفته است.

با وجود اینکه آلومینیوم یک فلز سنگین نیست ولی در زمره مواد سمی خطرناک قرار دارد. آلومینیوم توسط بدن جذب و در بافت‌های مختلف ذخیره می‌شود و از آنجا که آلومینیوم از عناصر پر مصرف زندگی روزمره انسان است، پس از جذب بیش از حد مجاز در بدن، باعث بروز اختلال در سیستم‌های

مختلف می‌گردد.

از جمله روش‌هایی که برای پیش تغلیظ و جداسازی آلومینیوم مورد استفاده قرار گرفته‌اند می‌توان به استخراج مایع مایع (Buratti et al., 2006; Komarek et al., 2007)، تعویض یونی (Erdemoglu et al., 2000)، استخراج فاز جامد (Luo & Bi, 2003; Narin et al., 2004; Nadzhafova et al., 2005) استخراج میکرو تک قطره‌ای (Sang et al., 2005; Xia et al., 2008) اشاره نمود. در میان روش‌های مختلف، استفاده از جاذب‌های پلیمری یکی از امید بخش‌ترین تکنیک‌هاست. روش‌های جداسازی براساس شناسایی مولکولی، بیشترین توجه را در میان سایر روش‌ها به خود معطوف داشته است، زیرا برای مولکول هدف شدیداً انتخابی می‌باشند (Andac et al., 2006).

پلیمرهای قالب مولکولی (Molecularly Imprinted Polymers (MIP)) مواد پلیمری سنتزی و دارای محل‌های شناسایی اختصاصی می‌باشند که از نظر عملکرد، مکانیسم خاصی را برای شناسایی مولکول ایجاد می‌کنند. محل‌های شناسایی این ترکیبات، شبیه محل‌های اتصال عوامل بیولوژیک مثل آنتی بادی‌ها و آنزیم‌ها است و برای مولکول هدف به صورت اختصاصی و گزینشی عمل می‌نمایند. ثبات، سهولت تهیه و قیمت پایین، استفاده از این ترکیبات را در موارد متنوع جذاب نموده است.

در حال حاضر پلیمرهای قالب مولکولی (MIPs) با موفقیت به عنوان یک روش جایگزین عوامل بیولوژیک در زمینه‌های متنوع تجزیه‌ای همچون جداسازی انانتیومرها، حسگرها، استخراج فاز جامد (Solid Phase Extraction)، کروماتوگرافی مایع، الکتروکروماتوگرافی موئین و موارد متعدد دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرد (Pichon & Hugon, 2008).

هدف از انجام این پژوهش سنتز و بهینه سازی پلیمر قالب مولکولی (MIPs) جهت حذف آلاینده آلومینیوم از محلول‌های آبی است. ابتدا شرایط بهینه جذب یون آلومینیوم در آزمایشگاه تعیین گردید و

مخلوط شدن به خوبی صورت نگرفته و ایجاد دو فاز می‌نماید. پس از گذشت یک ساعت در همین شرایط (دمای 65°C و هم خوردن محلول)، محلولی تک فاز، شفاف و تقریباً زرد رنگ حاصل می‌شود. سپس به آن استون اضافه کرده تا دو فازی شود. فاز زیرین را جدا نموده و به آن تا حدی که یک فاز ایجاد شود آب اضافه گردید. دوباره استون اضافه نموده تا مجدداً دو فاز ایجاد شود، فاز زیرین را جدا کرده و در مرحله سنتز از آن استفاده شد (Singh & Mishra, 2010).

سنتز پلیمر قالب مولکولی

مقدار $0/05$ گرم از نمک آلومینیوم (آلومینیوم نیترات) را در 20 میلی لیتر اتانول (حلال) حل کرده و 20 میلی لیتر آلایل گلاسیسیدیل اتر/ایمینودی استیک اسید (مونومر) که چگونگی سنتز آن شرح داده شد، قطره قطره به آن اضافه گردید. پس از انتقال محلول به سیستم رفلکس، محلول به مدت 10 دقیقه، تحت گاز نیتروژن قرار گرفت (آغازگر نسبت به اکسیژن حساس بوده و در معرض O_2 تخریب می‌شود). پس از آن $0/3$ گرم آزوبیس (آغازگر)، اضافه شده و دوباره گاززدایی توسط نیتروژن انجام گرفت. محلول به مدت 2 ساعت در حمام آب گرم و در دمای 65 درجه سانتی‌گراد، رفلکس شد. پس از 2 ساعت، 1 گرم شبکه ساز N و N' متیلن به بیس اکریل آمید را درحداقل اتانول، حل کرده و به آن اضافه شد و پس از 10 دقیقه گاززدایی توسط نیتروژن، مجدداً $0/1$ گرم آزوبیس به آن اضافه گردید. دما را تا 70 درجه سانتی‌گراد افزایش داده و در حمام آب گرم رفلکس تا تشکیل پلیمر ادامه یافت.

پس از اتمام واکنش و تشکیل پلیمر، آن را با آب مقطر دوبار تقطیر کاملاً شستشو داده و پس از صاف کردن، رسوبات با 50 میلی لیتر نیتریک اسید $0/5$ مولار به مدت 24 ساعت تحت همزدن قرار داده شد. رسوب چندین مرتبه تحت نیتریک اسید $0/5$ مولار هم می‌خورد. پس از صاف کردن، رسوب را با آب مقطر دوبار تقطیر آن قدر شستشو داده تا pH آن خنثی

سپس توانایی جذب آلومینیوم توسط پلیمر سنتزی در نمونه حقیقی آب قنات مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

تهیه محلول‌های استوک یون آلومینیوم

از نمک آلومینیوم نیترات با فرمول $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و جرم مولکولی $375/133$ گرم/مول به عنوان منبع یون آلومینیوم استفاده می‌شود. ابتدا از این نمک یک محلول استوک اولیه با غلظت 500 میلی گرم/لیتر تهیه می‌شود. برای تهیه محلول 500 میلی گرم/لیتر از یون Al^{3+} مقدار $6/95$ گرم از نمک فلز را در بالن 1000 میلی لیتری ریخته و با آب مقطر دیونیزه به حجم می‌رسانیم. سپس در مراحل بعدی استوک ثانویه 50 میلی گرم/لیتر را از این محلول تهیه گردید (Singh & Mishra, 2010; Sadeghi & Akbarzadeh Mofrad, 2007).

تهیه مونومر جاذب

در این مرحله ایمینو دی استیک اسید با آلایل گلاسیسیدیل اتر، کوپل شده و مونومر جاذب را ایجاد می‌نماید. در ابتدا لازم است 50 میلی لیتر محلول یک مولار ایمینو دی استیک اسید را تهیه نمود. بدین منظور $6/65$ گرم از ایمینو دی استیک اسید را در 50 میلی لیتر آب حل نموده و سپس قطره قطره KOH ، 2 مولار به آن اضافه می‌شود تا pH برابر $8/5$ شود. اضافه کردن KOH به این دلیل است که ایمینو دی استیک اسید به صورت نمک پتاسیم بوده و به سهولت در آب حل نمی‌گردد. با اضافه کردن KOH و تغییر pH، ایمینو دی استیک اسید در آب حل می‌شود.

محلول ایمینو دی استیک اسید را به دمای 65°C رسانده و در این دما 20 میلی لیتر آلایل گلاسیسیدیل اتر را به آن اضافه می‌گردد. افزایش آلایل گلاسیسیدیل اتر به ایمینو دی استیک اسید تحت هم زدن شدید محلول و به صورت قطره قطره صورت می‌گیرد. در صورتی که افزایش، به صورت قطره قطره و تدریجی نباشد، عمل

بهینه سازی زمان جذب Al^{3+}

به منظور دستیابی به میزان توانایی پلیمر در جذب مقادیر مناسب یون آلومینیوم در کمترین زمان، ۵ محلول با غلظت ۴۰ میلی گرم/لیتر و با حجم ۵۰ میلی لیتر که حاوی ۵ میلی لیتر بافر بهینه است تهیه گردید. سپس محلول‌های فوق را به پنج بشر که دارای ۰/۰۵ گرم رزین است اضافه کرده و محلول‌ها در زمان‌های مختلف ۲، ۵، ۱۵، ۴۵ و ۱۲۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی، تحت همزدن قرار گرفتند. پس از صاف کردن محلول‌ها، غلظت Al^{3+} در محلول زیر صافی توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و گزارش شد (Shamsipur & Besharati-Seidani, 2011; Singh *et al.*, 2009a; Biju *et al.*, 2003).

بررسی مقدار ظرفیت رزین

در این مرحله، ابتدا از استوک اولیه محلول‌هایی با حجم ۵۰ میلی لیتر و با غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی گرم/لیتر تهیه می‌شد که این محلول‌ها حاوی ۵ میلی لیتر بافر بهینه بودند. سپس هر محلول به همراه ۰/۰۵ گرم رزین، به مدت ۳ ساعت، همزده می‌شود و پس از صاف کردن، محلول زیر صافی برای تعیین غلظت Al^{3+} توسط دستگاه جذب اتمی جمع‌آوری می‌گردد. تمام آزمایشات در دمای ثابت ۲۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد (Zhao *et al.*, 2007; Singh *et al.*, 2009a; Sadeghi Sadeghi & Akbarzadeh Mofrad, 2007).

نتایج

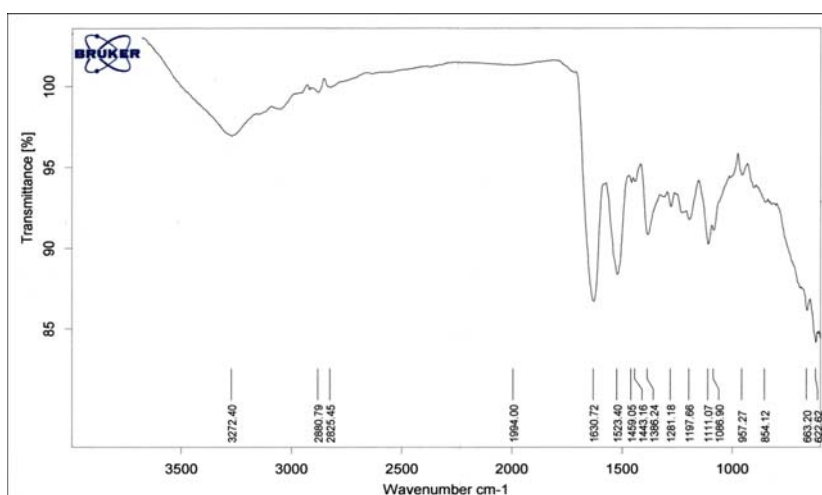
به منظور تأیید سنتز پلیمر و شناسایی گروه‌های عاملی موجود در آن، طیف FTIR (شکل ۱) و تفسیر نتایج آن در جدول (۱) آمده است.

گردد. سپس رسوبات خشک و پودر گردید (Cormack & Elorza, 2004; Andersson, 2000; Singh & Mishra, 2010; Zhao *et al.*, 2007).

بهینه سازی pH برای جذب یون Al^{3+}

به تعداد بافرهای تهیه شده، بشر و بالن ژوژه ۵۰ میلی‌لیتری آماده کرده و مقدار ۰/۵ میلی لیتر از استوک ثانویه را در هر یک از بالن ژوژه‌ها ریخته شد. هر بالن به یک بافر اختصاص داده شد و ۵ میلی لیتر از آن بافر در بالن ریخته (میزان بافر، ۰/۱ حجمی بالن است) محتوای هر بالن را با آب مقطر دیونیزه به حجم ۵۰ رسانده شد، در نتیجه غلظت محلول حاصل در هر بالن ۰/۵ میلی گرم/لیتر بود. سپس مقدار ۰/۰۵ گرم از پلیمر تهیه شده را در هر بشر ریخته و محلول‌های آماده شده در بالن‌ها به آن اضافه شد. پس از آن، اجازه داده شد، محلول‌ها به مدت ۳ ساعت هم زده شوند. پس از ۳ ساعت، نمونه‌ها صاف شدند. در این مرحله یون Al^{3+} جذب پلیمر می‌گردد. در ادامه و به منظور واجذب Al^{3+} ، رزین بر جای مانده روی هر کاغذ صافی را توسط ۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۰/۵ مولار شستشو داده و محلول‌ها مجدداً ۳ ساعت دیگر، تحت همزدن قرار گرفتند.

دوباره محلول‌ها را صاف کرده و محلول زیر صافی، برای تعیین غلظت Al^{3+} توسط دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی (Atomic Absorption) کمپانی VARIAN مدل AA240 (دستگاه جذب اتمی شعله‌ای) اندازه‌گیری مورد استفاده قرار گرفت. اگر در مرحله جذب، تمامی یون‌های Al^{3+} جذب پلیمر شده باشد و در مرحله واجذب، تمامی یون‌ها واجذب شود غلظت کل در انتهای مرحله واجذب، ۵ میلی گرم/لیتر خواهد بود و فاکتور پیش تغلیظ ۱۰ می‌باشد (Saraji & Yousefi, 2009; Singh & Mishra, 2009a; Gawin *et al.*, 2010).



شکل ۱- طیف FTIR پلیمر قالب مولکولی سنتزی به منظور پیش تغلیظ و اندازه گیری آلومینیوم در محلول‌های آبی

جدول ۱- تفسیر طیف FTIR پلیمر قالب مولکولی سنتزی به منظور پیش تغلیظ و اندازه گیری آلومینیوم در محلول‌های آبی

گروه عاملی	cm^{-1} جذب
OH	۳۲۷۲/۴۰
کششی آلیفاتیک CH	۲۸۸۰/۷۹
C=O	۱۶۳۰/۷۲
C=C	۱۵۲۳/۴۰
CH ₂	۱۴۵۹/۰۵
خمشی CH ₃	۱۳۸۶/۲۴
CN	۱۲۸۱/۱۸
اتری C-O	۱۱۱۱/۰۷

حضور نیتروژن در مونومر مورد استفاده و شرکت کردن آن تا ۷٪ در ساختار پلیمر تأیید کننده سنتز پلیمر قالب مولکولی است.

نتایج مرحله بهینه سازی pH

هدف از بهینه‌سازی pH به دست آوردن pH مناسبی است که پلیمر سنتز شده در آن بهترین جذب و واجذب فلز مورد نظر را داشته باشد، لذا pH در فاصله (۴/۵-۹/۵) مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج حاصل از بهینه سازی pH در جدول (۲) نشان داده شده است.

شکل (۱) و جدول (۱) تأیید کننده سنتز پلیمر مذکور می‌باشد. به ویژه گروه‌های عاملی CN در ناحیه $1281/18 \text{ cm}^{-1}$ و $3272/40 \text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده کوپل گروه‌های عاملی در مونومرهای آلایل گلاسیسی دیل اتر و ایمینو دی استیک اسید و تشکیل مونومر جاذب آلایل گلاسیسیدیل اتر/ایمینو دی استیک اسید می‌باشد.

طیف CHN

نتایج حاصل از طیف CHN جهت آنالیز عنصری پلیمر استفاده شده است. بر اساس نتایج کربن ۶۸٪، هیدروژن ۷/۱۸٪ و نیتروژن ۷/۳۱٪ بود.

جدول ۲- اثر pH در جذب Al^{3+} توسط پلیمر سنتزی با شوینده HNO_3 (۰/۵ مولار)

pH	غلظت (میلی گرم / لیتر)	درصد بازیافت
۴/۵	۴/۹۹	۹۹/۸
۵/۵	۳/۷۷	۷۵/۴
۶/۵	۳/۵۴	۷۰/۸
۷/۵	۳/۵۸	۷۱/۶
۸/۵	۴/۰۱	۸۰/۲
۹/۵	۴/۶۹	۹۳/۸

جذب در جدول (۳) آمده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، ۹۴٪ ظرفیت رزین در زمان ۲ دقیقه تکمیل شده است که نشان دهنده سنتیک جذبی بالای پلیمر می‌باشد.

همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، $pH = 4/5$ با دارا بودن بیشترین درصد بازیافت (۹۹/۸)، به عنوان pH بهینه انتخاب گردید.

نتایج حاصل از بهینه‌سازی زمان جذب Al^{3+} نتایج به دست آمده حاصل از بهینه‌سازی زمان

جدول ۳- میزان جذب Al^{3+} در زمان‌های مختلف توسط پلیمر سنتزی قالب مولکولی در محلول‌های آبی

زمان (دقیقه)	مقدار ماده (میلی گرم / لیتر)	مقدار جذب شده (میلی گرم / لیتر)	درصد اشباع شدگی
۲	۲/۶۵	۳۷/۳۵	۹۴/۶
۵	۲/۱۵	۳۷/۸۵	۹۵/۸
۱۵	۲/۱۱	۳۷/۸۹	۹۵/۹
۴۵	۰/۶۹	۳۹/۳۱	۹۹/۵
۱۲۰	۰/۴۹	۳۹/۵	۱۰۰

$$q = \frac{(c_0 - c_t)}{G} \times V \quad (1) \text{ فرمول (۱)}$$

q : ظرفیت رزین (میلی گرم / گرم) C_0 : غلظت اولیه (میلی گرم / لیتر) C_t : غلظت باقیمانده پس از جذب (میلی گرم / لیتر)
 G : جرم نمونه رزین (گرم) V : حجم محلول (لیتر)

ارزیابی مقدار ظرفیت رزین

نتایج حاصل در جدول (۴) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با ازدیاد غلظت، میزان جذب یون Al^{3+} توسط رزین، افزایش می‌یابد. ظرفیت رزین با استفاده از فرمول (۱) برای یون Al^{3+} ، ۶۲/۴ میلی گرم / گرم محاسبه شد.

جدول ۴- کارایی پلیمر سنتزی در غلظت‌های مختلف برای جذب یون Al^{3+}

ظرفیت رزین (میلی گرم/ گرم)	غلظت باقی مانده (میلی گرم / لیتر)	غلظت اولیه (میلی گرم / لیتر)
۱۰	—	۱۰
۱۹/۸۱	۰/۱۹	۲۰
۳۹/۶۵	۰/۳۵	۴۰
۵۱/۰۱	۸/۹۹	۶۰
۶۰/۶	۱۹/۴۰	۸۰
۶۲/۴	۳۷/۶	۱۰۰

کارایی رزین سنتزی در نمونه حقیقی آب قنات (قنات

کوثر واقع در شرق شهر تهران)

ابتدا به منظور تعیین مقدار یون آلومینیوم در نمونه آب قنات، در بالن ژوژه ۵۰ میلی‌لیتری، ۵ میلی‌لیتر از بافر بهینه را ریخته و با آب قنات به حجم رسانده شد. پس از اندازه‌گیری محلول مورد نظر و گزارش عدم وجود Al^{3+} در نمونه‌ها، با استفاده از روش Spike و اضافه کردن Al^{3+} به نمونه حقیقی، کارایی رزین در جذب این یون بررسی شد. بدین منظور، مقدار مورد نیاز از استوک ثانویه یون آلومینیوم ۵۰ میلی‌گرم/لیتر را به سه بالن ژوژه ۵۰ میلی‌لیتری اضافه شد، به گونه‌ای که غلظت نهایی محلول در هر بالن ۰/۵ میلی‌گرم/لیتر باشد و پس از اضافه نمودن ۵ میلی‌لیتر بافر

بهینه، محتویات هر بالن با آب قنات به حجم رسانده می‌شود. سپس محلول‌ها به سه بشر که دارای ۰/۰۵ گرم رزین است منتقل شده و به مدت سه ساعت هم زده شد تا عمل جذب انجام گیرد. پس از ۳ ساعت محلول‌ها را صاف نموده و رزین روی کاغذ صافی را توسط ۵ میلی‌لیتر اسیدنیتریک ۰/۵ مولار شستشو داده شد. محلول‌ها مجدداً ۳ ساعت دیگر تحت همزدن قرار گرفته و در نهایت صاف شدند. مابع زیر صافی را جمع‌آوری نموده و میزان Al^{3+} موجود در آن توسط دستگاه جذب اتمی تعیین گردید. نتایج حاصله در جدول (۵) نشان داده شده است.

جدول ۵- تعیین مقدار Al^{3+} در آب قنات کوثر (در شرق تهران)

درصد بازیافت	RSD	SD	میانگین اندازه‌گیری‌ها	غلظت مورد انتظار (میلی گرم / لیتر)	فاکتور پیش تغلیظ	غلظت (میلی گرم / لیتر)
۹۹/۸	۲/۶۵	۰/۱۲	۴/۵	۵	۱۰	۰/۵

با توجه به جدول (۵)، در تعیین یون آلومینیوم در نمونه آب قنات کوثر (واقع در شرق تهران) و با استفاده از روش Spike، درصد بازیافت، ۹۹/۸ و RSD، ۲/۶۵٪ می‌باشد.

تعیین حد تشخیص روش (Limit of Detection) کمترین غلظت یا وزنی از نمونه که با حد اطمینان معین قابل اندازه‌گیری باشد را حد تشخیص (LOD) می‌نامند که طبق فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$LOD = \frac{3D_{blank}}{\text{فاکتور پیش تغلیظ}}$$

سدیم استات بافر شده و سپس فلز با ۱ و ۱ و ۱-تری فلورو ۲- و ۴- پنتادیون واکنش می‌دهد. در انتها این مشتقات فرار فلورینه شده با استفاده از تولوئن و شستشو با محلول سدیم هیدروکسید استخراج می‌گردند. این روش دارای حد تشخیص ۰/۶ نانومول / لیتر و دقت ۳/۸٪ در ۱۸/۵ نانومول / لیتر آب دریا است. با این وجود، این روش در سال‌های اخیر به دلیل مقدار قابل توجه نمونه کنترل که باعث افزایش میزان آلودگی می‌شود، کاربرد گسترده‌ای نداشته است.

در مقایسه با تکنیک میسر (*Measures et al.*, 1986)، در روش به کارگیری پلیمرهای قالب مولکولی که از تکنیک استخراج فاز جامد استفاده می‌شود و با توجه به میزان بسیار کم حلال‌های آلی استفاده شده در روش استخراج فاز جامد، این روش آلاینده‌های چندانی برای محیط زیست ایجاد نمی‌نماید. در روشی دیگر که تعیین مستقیم آلومینیوم با استفاده از تکنیک‌های کلاسیک ولتامتری است تعیین آلومینیوم دشوار می‌باشد که دلیل آن پتانسیل کاهش بسیار منفی این عنصر است. این پتانسیل، تقریباً ۱/۷۵- ولت (در مقابل Saturated Calomel Electrode) SCE الکترود کالومل اشباع شده) می‌باشد که به کاتیون‌های مهم سدیم و پتاسیم بسیار نزدیک است (*Chow et al.*, 2003). با این وجود، دو نوع از روش‌های ولتامتری عریان سازی شامل ولتامتری عریان سازی آندی (ASV) (*Anodic Stripping*) و ولتامتری عریان سازی کاتدی (*Cathodic Stripping Voltammetry*) (CSV) - به تعیین آلومینیوم در آب‌های طبیعی می‌پردازد.

از جمله روش‌های دیگری که برای تعیین آلومینیوم مورد استفاده قرار گرفته است می‌توان به استفاده از مورین (۳ و ۵ و ۷ و ۲' و ۴' - پنتاهیدروکسی فلاون) اشاره نمود. مورین قادر است به صورت گزینش پذیر با آلومینیوم ایجاد کمپلکس نماید. علی‌رغم تحقیقات مستمر، کاربرد مورین همچنان محدود بوده و مدت زمان طولانی واکنش آن با آلومینیوم، عملکرد خودکار

به منظور این بررسی، در بالن ژوژه به حجم ۵۰ میلی‌لیتر، مقدار ۵ میلی‌لیتر بافر با pH بهینه اضافه شده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. این محلول به ۰/۰۵ گرم رزین اضافه شده و به مدت ۳ ساعت تحت هم زدن قرار گرفت. پس از صاف کردن محلول، رزین روی کاغذ صافی را توسط ۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۰/۵ مولار شستشو داده شد و محلول مجدداً به مدت ۳ ساعت هم زده شد. سپس محلول صاف شده و مایع زیر صافی برای بررسی، جمع‌آوری گردید. این آزمایش ۳ مرتبه تکرار شد.

$$\text{ppb} \cdot 0/6 = \text{LOD}_{\text{Al}^{3+}}$$

بحث و نتیجه گیری

روش‌های متعددی برای حذف فلزات از محلول‌های آبی موجود است. از مهم‌ترین این روش‌ها می‌توان به تعویض یونی، رسوب‌دهی شیمیایی، فرایندهای غشایی و استخراج با حلال اشاره نمود (*Anezaki et al.*, 1998). اغلب این تکنیک‌ها دارای معایبی از قبیل گرانی دستگاه‌ها و فرایند، ایجاد مواد سمی و نیاز به انرژی و فضای زیاد هستند (*Lo Coco et al.*, 2000). شیوه‌های متعددی برای جداسازی، پیش‌تغلیظ و تعیین مقادیر جزئی آلومینیوم مورد استفاده قرار گرفته است. عوامل مختلفی از جمله ماتریکس نمونه، تداخلات بالقوه، حد تشخیص مورد نیاز، استحکام و قابلیت حمل تجهیزات، باید در هنگام انتخاب یک روش مناسب لحاظ گردد.

از جمله این روش‌ها می‌توان به روش کروماتوگرافی گازی با آشکارساز ربایش الکترون اشاره نمود. این تکنیک دارای حساسیت بالایی بوده و متعاقباً استفاده از حجم‌های کم نمونه را مجاز می‌شمارد. تعیین آلومینیوم با این تکنیک توسط میسر در سال ۱۹۸۶ گزارش شد (*Measures et al.*, 1986). به منظور آنالیز آلومینیوم در این روش، نمونه‌های ۱۵ میلی‌لیتری با

(Neodymium) برای استخراج انتخابی Nd^{3+} و به وسیله کوپلیمریزاسیون کمپلکس سه تایی Nd^{3+} -۵ و ۷ دی کلروکوئینولین-۸-آل-۴ وینیل پیریدین با استایرن و دی وینیل بنزن تهیه شد و سپس با شستشوی Nd^{3+} ، پلیمر نهایی حاصل شد. سنجش و اندازه گیری نیز توسط اسپکتروسکوپی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی صورت گرفت. همچنین ظرفیت جذب پلیمر، ۳۵/۱۸ میلی گرم/گرم گزارش شده است (Jiajia *et al.*, 2009). در مقایسه با پلیمرهای قالب مولکولی سنتز شده برای Cd^{2+} (Singh *et al.*, 2009b) Zn^{2+} (Zhao *et al.*, 2007) و Nd^{3+} (Jiajia *et al.*, 2009)، پلیمر سنتز شده برای یون آلومینیوم نیز قادر به جداسازی انتخابی و تغلیظ یون مورد نظر (آلومینیوم) خواهد بود. این پلیمر سرعت جذبی بالایی در گزینش یون آلومینیوم در مقایسه با پلیمر قالب مولکولی Cd^{2+} دارا است (زمان تعادل جذب ۲ دقیقه در مقابل ۵۰ دقیقه). همچنین ظرفیت جذبی بالاتری (۶۲/۴ میلی گرم/گرم) نسبت به پلیمرهای قالب مولکولی سنتزی برای Cd^{2+} و Zn^{2+} و Nd^{3+} نشان می دهد (به ترتیب ۲۷۰ میکروگرم / گرم، ۳/۹ میلی گرم/گرم و ۳۵/۱۸ میلی گرم/گرم). بررسی ظرفیت پلیمر نشان می دهد که توانایی جذب یون Al^{3+} با افزایش غلظت نیز، افزایش می یابد. با توجه به نتایج حاصل می توان نتیجه گرفت که پلیمرهای قالب مولکولی قادرند جهت پیش تغلیظ و جداسازی Al^{3+} در پلاسمای خون نیز استفاده شوند. از این پلیمرها می توان جهت پیش تغلیظ و جداسازی سایر یون های فلزی نیز استفاده نمود. این ترکیبات قادرند در روش های متنوع تجزیه ای همچون کروماتوگرافی مایع، الکتروکروماتوگرافی موئین و استخراج فاز جامد (SPE) به کار روند. مزایای قابل توجه این پلیمرها شامل استحکام فیزیکی، پایداری در برابر ازدیاد فشار و دما، مقاومت در برابر اسید، باز، یون های فلزی، حلال های آلی و سهولت تهیه، کاربرد آنها را در طیف وسیعی از سیستم ها و گونه ها امکان

آن را دشوار می سازد (Fernandez *et al.*, 1991). در مقایسه با دو روش فوق نیز (روش ولتامتری و استفاده از مورین)، به کارگیری پلیمرهای قالب مولکولی دارای سهولت، سرعت، گزینش پذیری بسیار بالا و قابلیت به کارگیری در همه انواع نمونه ها (آب و نمونه های بیولوژیکی) است.

روش های جداسازی بر اساس شناسایی مولکولی (مانند به کارگیری پلیمرهای قالب مولکولی) بیشترین توجه را در میان سایر روش ها به خود معطوف داشته اند، زیرا برای مولکول هدف شدیداً انتخابی می باشند. به کارگیری پلیمرهای قالب مولکولی برای تغلیظ و اندازه گیری برخی یون های دیگر نیز مثل Ni^{2+} (Singh *et al.*, 2010)، Cd^{2+} (Singh *et al.*, 2009b)، Zn^{2+} (Zhao *et al.*, 2007) و Cu^{2+} (Shamsipur & Besharati-Seidani, 2011) گزارش شده است.

در یک بررسی که پلیمر قالب مولکولی برای جداسازی و حذف یون Cd^{2+} از محلول های آبی سنتز گردید، پس از تأیید سنتز پلیمر با روش هایی چون اسپکتروسکوپی مادون قرمز، آنالیز عنصری و اندازه گیری سطح، یون کادمیوم با شستشو توسط اسید نیتریک ۱ مولار حذف گردید. زمان به تعادل رسیدن جذب ۵۰ دقیقه گزارش شده و حداکثر ظرفیت جذب یون کادمیوم توسط پلیمر فوق، ۲۷۰ میکروگرم / گرم می باشد (Singh *et al.*, 2009b).

در پژوهشی دیگر نیز، پلیمر قالب مولکولی Zn^{2+} با استفاده از ۸-آکریلویل اکسی کینولین به عنوان مونومر، اتیلن گلیکول دی متاکریلات به عنوان شبکه ساز و آغازگر ۲ و ۲' آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل سنتز گردید و پس از حذف Zn^{2+} ، پلیمر به صورت انتخابی، مجدد به یون های Zn^{2+} متصل شد. حداکثر ظرفیت جذب یون Zn^{2+} توسط پلیمر ۳/۹ میلی گرم/گرم و حد تشخیص روش ۰/۶۵ میکروگرم/لیتر گزارش شد (Zhao *et al.*, 2007).

در یک بررسی نیز، پلیمر قالب یونی نئودیمیوم

- Aluminum uptake by intestinal cells: Effect of iron status and precomplexation. *Nephrol Dial Transplant*, 6:672–674.
- Gawin, M., Konefał, J., Trzewik, B., Walas, S., Tobiasz, A., Mrowiec, H. & Witek, E. 2010. Preparation of a new Cd(II)-imprinted polymer and its application to determination of cadmium(II) via flow-injection-flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 80:1305–1310.
- Jiajia, G., Jibao, C. & Qingde, S. 2009. Ion imprinted polymer particles of neodymium: synthesis, characterization and selective recognition. *Journal of Rare earths*, 27:22-28.
- Komarek, J., Cervenka, R., Ruzicka, T. & Kuban, V. 2007. ET-AAS determination of aluminum in dialysis concentrates after continuous flow solvent extraction. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 45: 504-509.
- Kostenko, E. E. 2000. Determination of lead by solid-phase spectrophotometry using Arsenazo III. *Analytical Biochemistry*, 55: 719-722.
- Lo coco, F., Monotti, P., Fiecchi, V. & Cecon, L. 2000. Determination of lead (II) and cadmium (II) in hard and soft wheat by derivative potentiometric stripping analysis. *Analytica Chimica Acta*, 409: 93-98.
- Luo, M. B. & Bi, S. H. 2003. Solid phase extraction–spectrophotometric determination of dissolved aluminum in soil extracts and ground waters. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 97:173-178.
- Measures, C. I., Edmond, J. M. & Jickells, T. D. 1986. Aluminum in the northwest Atlantic, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 1423–1429.
- Nadzhafova, O. Y., Zaporozhets, O. A., Rachinska, I. V., Fedorenko, L. L. & Yusupov, N. 2005. Silica gel modified with lumogallion for aluminum determination by spectroscopic methods. *Talanta*, 67: 767-772.
- Narin, I., Tuzen, M. & Soylak, M. 2004. Aluminium determination in environmental samples by graphite furnace Atomic Absorption Spectrometry after solid phase extraction on amberlite Xad-1180/Pyrocatechol violet chelating resin. *Talanta*, 63: 411-418.
- پذیر می‌سازد. این روش، روشی تکرارپذیر، کم هزینه، انتخاب‌پذیر، سریع و مطمئن می‌باشد. پلیمر سنتز شده قادر است بارها مورد استفاده قرار گیرد بی‌آنکه تغییر قابل ملاحظه‌ای در ظرفیت جذب آن نسبت به یون مورد نظر ایجاد گردد.

منابع

- Andac, M., Ozyapi, E., Senel, S., Say, R. & Denizli, A. 2006. Ion-selective imprinted beads for aluminum removal from aqueous solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45: 1780-1786.
- Andersson, L. I. 2000. Molecular imprinting: developments and applications in the analytical chemistry field. *Journal of Chromatography B*, 745: 3–13.
- Anezaki, K., Chen, X. Z., Ogasawara, T., Nukatsuka, I. & Ohzeki, K. 1998. Determination of cadmium and lead in tap water by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry after preconcentration on a finely divided ion-exchange resin as the pyrrolidinedithio carbamate complexes. *Analytical Sciences*, 14: 523-527.
- Biju, V. M., Mary Gladis, J. & Prasada Rao, T. 2003. Ion imprinted polymer particles: synthesis, characterization and dysprosium ion uptake properties suitable for analytical applications. *Analytica Chimica Acta*, 478: 43–51.
- Buratti, M., Valla, C., Pellegrino, O., Rubino, FM. & Colombi, A. 2006. Aluminum determination in biological fluids and dialysis concentrates via chelation with 8-hydroxyquinoline and solvent extraction /fluorimetry. *Analytical Biochemistry*, 353:63-68.
- Cormack, P.A.G. & Elorza, A. 2004. Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterization. *Journal of Chromatography B*, 804:173–182.
- Erdemoglu, S. B., Pyrzyniska, K. & Gucer, S. 2000. Speciation of aluminum in tea infusion by ion-exchange resins and flame AAS detection. *Analytical Biochemistry*, 411: 81-89.
- Fernández Menéndez, M. J., Fell, G. S., Brock, J. M. & Cannata, J. B. 1991.

- Singh, D. K. & Mishra, S. H. 2009a. Synthesis and characterization of UO^{2+} - ion imprinted polymer for selective extraction of UO^{+2} . *Analytica Chimica Acta*, 644: 42–47.
- Singh, D. K. & Mishra, S. H. 2009b. Synthesis, characterization and removal of Cd(II) using Cd(II)-ion imprinted polymer. *Journal of Hazardous Materials*, 164: 1547–1551.
- Singh, D. K. & Mishra, S.H. 2010. Synthesis, characterization and analytical applications of Ni(II)-ion imprinted polymer. *Applied Surface Science*, 256: 7632-7637.
- Xia, L. B., Hu, B., Jiang, Z.C., Wu, Y.L., Li, L. & Chen, R. 2005. 8-Hydroxyquinoline-chloroform single drop microextraction and electrothermal vaporization ICP-MS for the fractionation of aluminium in natural waters and drinks. *Journal of Analytical atomic spectrometry* in, 20: 441-446.
- Zhao, J., Hana, B., Zhang, Y. & Wang, D. 2007. Synthesis of Zn(II) ion-imprinted solid-phase extraction material and its analytical application. *Analytica chimica acta*, 603: 87–92.
- Pichon, V. & Hugon, F. C. 2008. Role of MIPs for selective determination of environmental pollutants. *Analytica Chimica Acta*, 622: 48-61.
- Sadeghi, S. & Akbarzadeh Mofrad, A. 2007. Synthesis of a new ion imprinted polymer material for separation and preconcentration of traces of uranyl ions. *Reactive & Functional Polymers*, 67: 966–976.
- Sang, H., Liang, P. & Du, D. 2008. Determination of trace aluminum in biological and water samples by cloud point extraction preconcentration and graphite furnace atomic absorption spectrometry detection. *Journal of Hazardous Materials*, 154: 1127-1132.
- Saraji, M. & Yousefi, H. 2009. Selective solid-phase extraction of Ni(II) by an ion-imprinted polymer from water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 167: 1152–1157.
- Shamsipur, M. & Besharati-Seidani, A. 2011. Synthesis of a novel nanostructured ion-imprinted polymer for very fast and highly selective recognition of copper(II) ions in aqueous media. *Reactive & Functional Polymers*, 71: 131–139.