

## سنتز و مشخصه یابی نانوپلیمر قالب یون سرب (II) با استفاده از لیگاند پیریدین ۲،۶-دی کربوکسیلیک اسید و بررسی عملکرد آن در استخراج یون های سرب

عارفه علی جان، سید رضا حسینی زوارمجله\*، شهرام قاسمی میر

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

### اطلاعات مقاله

### چکیده



#### واژه های کلیدی:

پلیمر قالب یون نانو ساختار،  
طیف سنجی جذب اتمی کوره گرافیتی،  
یون الگو، ریزحفره،  
مشخصه یابی ساختاری

#### Keywords:

Nanostructured ion-  
imprinted polymer;  
Graphite furnace atomic  
absorption spectrometry;  
Template ion; Micropore;  
Structural characterization

دریافت: ۱۴۰۴/۰۴/۰۱

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۱۷

نوع مقاله: علمی - پژوهشی

پلیمرهای قالب یونی (IIP ها)، مواد سنتزی هستند که دارای مکان های شناسایی اختصاصی برای یون های هدف می باشند. این مکان ها از لحاظ شکل، اندازه و گروه های عاملی با یون های هدف سازگاری دارند و می توانند به عنوان مواد فاز جامد مؤثری برای استخراج و پیش تغلیظ یون ها از ماتریس های پیچیده به کار روند. در این پژوهش، نانوپلیمر قالب یون سرب (Pb-IIP) با استفاده از روش پلیمریزاسیون رادیکالی و بهره گیری از ۴-وینیل پیریدین به عنوان مونومر عاملی، پیریدین-۲،۶-دی کربوکسیلیک اسید به عنوان لیگاند، استونیتریل به عنوان حلال، اتیلن گلیکول دی متاکریلات به عنوان اتصال دهنده عرضی، آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل به عنوان آغازگر و یون های سرب ( $Pb^{2+}$ ) به عنوان الگو سنتز شد. حذف یون های سرب از ساختار پلیمر با استفاده از محلول ۲ مولار کلریدریک اسید به عنوان شوینده، انجام گرفت و حفراتی متناسب با شکل و اندازه این یون ها در ماتریس باقی ماند که امکان جذب گزینشی  $Pb^{2+}$  را فراهم می سازد. مشخصه یابی ساختار تهیه شده با استفاده از تکنیک های  $FT-IR$ ،  $XRD$ ،  $EDS$ ،  $FE-SEM$ ،  $BET$  و  $TGA$  انجام شد. نتایج نشان دادند که پلیمر حاصل از نانوذرات کروی با قطر متوسط حدود ۲۰ نانومتر و حفراتی با قطر کمتر از ۲ نانومتر تشکیل شده است. مساحت سطح ویژه نمونه برابر با  $112 m^2/g$  گزارش شد. غلظت یون های سرب با استفاده از طیف سنجی جذب اتمی کوره گرافیتی (GFAAS) اندازه گیری گردید. شرایط بهینه برای بازیابی بیشینه (در حدود ۹۰٪) در  $pH = 6$  و زمان های جذب و واجذب به ترتیب ۱۵ و ۲۵ دقیقه حاصل شد.

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: [r.hosseini@umz.ac.ir](mailto:r.hosseini@umz.ac.ir)

رجاع: عارفه علی جان، سید رضا حسینی زوارمجله، شهرام قاسمی میر، سنتز و مشخصه یابی نانوپلیمر قالب یون سرب (II) با استفاده از لیگاند پیریدین ۲،۶-دی کربوکسیلیک اسید و بررسی عملکرد آن در استخراج یون های سرب، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳): ۴۴، ۱۳ تا ۲۲ (۱۴۰۴).

## مقدمه

با گسترش صنایع و افزایش تولیدات، حجم قابل توجهی از آلاینده‌ها وارد محیط‌زیست می‌شوند. در این میان، فلزات سنگین از مهم‌ترین آلاینده‌ها به‌شمار می‌روند که حتی در مقادیر ناچیز نیز می‌توانند تهدیدی جدی برای سلامت انسان و سایر موجودات زنده محسوب شوند [۱]. سرب یکی از فلزات سنگین، سمی و غیرقابل تجزیه زیستی است. منابع طبیعی آن شامل آب، هوا، خاک، سنگ و گیاهان و منابع انسانی آن شامل دودکش‌ها، فاضلاب‌ها، آفت‌کش‌ها و آگزوز خودروها می‌باشد. تماس با سرب می‌تواند باعث آسیب به سیستم عصبی مرکزی و محیطی، دستگاه گوارش و سیستم قلبی-عروقی در انسان و حیوان شود [۲]. از این رو، اندازه‌گیری غلظت یون‌های سرب در نمونه‌های محیطی از اهمیت بالایی برخوردار است.

در سال‌های اخیر، روش‌های تجزیه‌ای متنوعی برای اندازه‌گیری غلظت یون‌ها توسعه یافته‌اند که شامل تکنیک‌هایی مانند کروماتوگرافی و انواع طیف‌سنجی جذب اتمی هستند. روش‌هایی مانند ICP-MS، طیف‌سنجی الکترون اوزه، FAAS و GFAAS در این زمینه کاربرد دارند [۳، ۴]. در این میان، روش GFAAS به دلیل حساسیت مناسب، سهولت استفاده و هزینه‌ی پایین‌تر، در مقایسه با ICP-MS که دقت بالاتری دارد اما گران‌قیمت است، مزایای ویژه‌ای دارد [۵]. با این حال، به دلیل حضور مزاحم‌ها در نمونه‌های خام، تزریق مستقیم آن‌ها به دستگاه‌های آنالیزگر توصیه نمی‌شود و آماده‌سازی و پیش‌تغلیظ نمونه‌ها پیش از آنالیز، ضروری است. برای پیش‌تغلیظ آنالیت‌ها، روش‌های مختلفی همچون استخراج فاز جامد (SPE)، میکرواستخراج مایع-مایع پخشی و استخراج فاز جامد مغناطیسی پیشنهاد شده‌اند [۶]. در میان آن‌ها، روش SPE به واسطه‌ی بازدهی بالا و زمان پاسخ مناسب، گزینه‌ای مناسب برای حذف مقادیر کم آنالیت از ماتریس‌های پیچیده است [۷]. یکی از عوامل کلیدی در موفقیت روش‌های استخراج، انتخاب جاذب مناسب است. در این راستا، پلیمرهای قالب مولکولی (MIP) و پلیمرهای قالب یونی (IIP) به دلیل انتخاب‌پذیری بالا، مورد توجه قرار گرفته‌اند؛ به طوری که علاوه بر جداسازی مؤثر، قادر به تشخیص یون‌ها در سطوح بسیار پایین نیز هستند [۸-۱۰].

IIPها دارای مکان‌های شناسایی اختصاصی هستند که از نظر شکل، اندازه و گروه‌های عاملی، مکمل یون‌های هدف می‌باشند [۱۱]. این ویژگی باعث می‌شود که IIPها به طور گزینشی یون سرب (II) را جذب کنند. حفرات ایجاد شده در ساختار پلیمری پس از حذف یون قالب، به گونه‌ای طراحی شده‌اند که یون سرب (II) به خوبی در آن جای گیرد. علاوه بر این، گروه‌های عاملی موجود در ساختار پلیمر (مانند گروه‌های پیریدینی) با یون سرب (II) پیوند برقرار کرده و فرآیند جذب را تسهیل می‌کنند [۱۲]. IIPها از طریق کوپلیمریزاسیون

مونومرهای عامل‌دار و اتصال‌دهنده‌های عرضی در حضور یون فلزی هدف به‌عنوان الگو، تهیه می‌شوند. این فرآیند ممکن است از طریق پلیمریزاسیون رادیکالی (تابش گاما) [۱۳]، فتوشیمیایی (تابش فرابنفش) [۱۴] یا حرارتی در حضور آغازگر [۱۵] انجام شود. روش‌های متنوعی برای سنتز IIP وجود دارد؛ از جمله پلیمریزاسیون توده‌ای [۱۶]، رسوبی، پخشی (تغلیقی) [۱۷] و قالب‌گیری سطحی [۱۸]. اغلب محصولات به‌صورت توده‌ای هستند که پس از خشک شدن، آسیاب و غربال شده و به ذرات IIP تبدیل می‌شوند. فرآیند سنتز IIP با تشکیل کمپلکس بین یون‌های فلزی (الگو) و لیگاند آغاز می‌شود. سپس، ترکیب حاصل همراه با مونومر عامل‌دار، عامل اتصال عرضی و آغازگر در ظرف واکنش قرار گرفته و پلیمریزاسیون انجام می‌گیرد. پس از تشکیل پلیمر، یون‌های فلزی قالب‌گیری شده با استفاده از شستشو با یک اسید معدنی از پلیمر جدا می‌شود که در نتیجه، حفره‌هایی با اندازه و شکل دقیقاً مکمل یون‌های هدف در ساختار پلیمر باقی می‌ماند [۱۹]. این پلیمرها می‌توانند برای تغلیظ و جداسازی گزینشی یون‌های فلزی در محلول‌های آبی رقیق مورد استفاده قرار گیرند.

لیگاندهای آلی و مونومرهای عامل‌دار به دلیل توانایی الکترون‌دهی بالا و برهم‌کنش مؤثر با یون‌های فلزی، نقش مهمی در تشکیل کمپلکس‌های هدف ایفا می‌کنند. هر چه این برهم‌کنش قوی‌تر باشد، انتخاب‌پذیری IIP افزایش می‌یابد. به‌علاوه، IIPها به دلیل سنتز آسان و سریع، در حوزه‌های مختلفی از جمله حسگرها، جاذب‌ها و آنالیزهای شیمیایی کاربرد دارند [۲۰]. IIPهای نانوساختار نسبت به نمونه‌های معمولی از مزایایی مانند ظرفیت جذب بیشتر، زمان استخراج کوتاه‌تر، حد تشخیص پایین‌تر و تکرارپذیری بالا برخوردارند [۲۱].

گو<sup>۱</sup> و همکاران [۲۲]، IIP مغناطیسی مبتنی بر Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> عامل‌دار با گروه‌های SH- را برای حذف انتخابی یون‌های سرب (II) از نمونه‌های آبی سنتز کردند. در این پژوهش، از روش قالب‌گیری سطحی و فرآیند سل-ژل با استفاده از ۳-مرکاپتوپروپیل متوکسی سیلان به‌عنوان مونومر عامل‌دار، تترائیل‌اورتوسیلیکات به‌عنوان عامل اتصال عرضی و یون Pb(II) به‌عنوان الگو بهره گرفته شد. نتایج حاکی از ظرفیت جذب بالای این جاذب بود. ژانگ<sup>۲</sup> و همکاران [۲۳] نیز از مونومر عامل‌دار ۳-(۲-آمینواتیل‌آمینو) پروپیل تری‌متوکسی سیلان و یون سرب به‌عنوان الگو استفاده کرده و IIP مغناطیسی جدیدی را طراحی کردند که بازبایی ۹۸٪ از Pb(II) را در نمونه‌های واقعی نشان داد. سیار و همکاران نیز پلیمر مغناطیسی قالب یونی پوشش‌داده‌شده با VPyDC روی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> را جهت جذب Pb(II) سنتز کرده و بهترین pH و بیشینه جذب را به ترتیب برابر با ۷ و ۵۵/۸۹ mg g<sup>-1</sup> گزارش کردند [۲۴]. ابوفاضلی و همکاران، نانوذرات مغناطیسی

(۱) Guo

(۲) Zhang

جدول ۱ - مشخصات مواد شیمیایی

ردیف	ماده شیمیایی	درصد خلوص	فرمول شیمیایی	شرکت، کشور
۱	هیدروکلریک اسید	>۳۷	HCl	مرک، آلمان
۲	سرب نترات	>۹۹	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	فلوکا، سوئیس
۳	نیتریک اسید	>۶۵	HNO <sub>3</sub>	مرک
۴	سدیم هیدروکسید	>۹۹	NaOH	مرک
۵	استونیتریل	>۹۹٫۹	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	مرک
۶	آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN)	>۹۸	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	فلوکا
۷	اتیلن گلیکول دی متاکریلات (EGDMA)	>۹۸	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	مرک
۸	پیریدین ۲-۶ دی کربوکسیلیک اسید	>۹۹	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>4</sub>	فلوکا
۹	۴-وینیل پیریدین	>۹۷	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N	فلوکا

با دستگاه جذب-وا جذب نیتروژن (Belsorp II، ژاپن) تعیین گردید. خواص حرارتی نمونه‌ها با دستگاه ترموآنالیز Bahr Thermoanalyse GmbH (آلمان) در بازه دمایی با نرخ گرمایش ۱۰ °C min<sup>-1</sup> بررسی شد. جذب اتمی کوره گرافیتی با دستگاه NOVA 400P Analyticjena (آلمان) انجام شد. برای انجام سانتیفریوژ، از دستگاه RST 32 (دی تجهیز آریان پایا، ایران) و برای خشک کردن نمونه‌ها از آون QT140 (طب آزما، ایران) استفاده شد. حرارت دادن و همزدن محلول‌ها توسط هیتر-همزن Hydrolol MR 3001 (آلمان) انجام گردید. pH محلول‌ها با pH متر دیجیتال آنالایزر یونی Kinck (آلمان) با الکتروود شیشه‌ای ترکیبی و در دمای ۲۵ °C تنظیم شد.

### سنتز پلیمر IIP - سرب

نانوذرات پلیمر قالب یون سرب (IIP) به روش پلیمریزاسیون رادیکالی سنتز شدند. در ابتدا، ۴ میلی‌مول ۴-وینیل پیریدین و ۱ میلی‌مول پیریدین ۲،۶-دی کربوکسیلیک اسید در ۳۵ میلی‌لیتر استونیتریل در فلاسک ۱۰۰ میلی‌لیتری به مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق حل شدند. سپس ۰٫۱۶۵ گرم سرب نترات به عنوان منبع یون فلزی قالب به آرامی اضافه و مخلوط همزده شد. در مرحله بعد، ۲۰ میلی‌مول EGDMA و ۰٫۰۱ گرم AIBN به عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی و آغازگر، به محلول افزوده شدند. اکسیژن محلول با حباب‌دهی گاز نیتروژن به مدت ۳۰ دقیقه حذف شد و سپس پلیمریزاسیون در حمام روغن در دمای ۶۵ °C و به مدت ۲۴ ساعت با همزدن ۴۰۰ rpm و در شرایط فشار کم تحت گاز N<sub>2</sub> انجام گرفت. محصول به دست آمده پس از خشک شدن در دمای محیط آسیاب شده و پودری یکنواخت به دست آمد. برای حذف مواد واکنش نداده، ۱۰ بار با محلول اتانول/آب (۱:۴ V/V) شسته شد و سپس با محلول ۲ M HCl جهت حذف یون‌های سرب قالب شسته گردید تا محلول شستشو فاقد یون سرب شود (بر اساس نتایج GFAAS). در نهایت، با آب مقطر شسته شده تا به pH خنثی رسید. پودر ریز به دست آمده قبل از مطالعات جذب و وا جذب درون آون خشک شد. شکل ۱، شماتیک روند سنتز IIP-سرب را نشان می‌دهد. بعد از تشکیل کمپلکس

سیلیکا را با پلیمر قالب یونی برای جذب گزینشی Pb(II) از نمونه‌های غذایی تهیه کردند. بیشینه جذب آن‌ها در pH برابر ۷ به میزان ۶۸٫۱ mg g<sup>-1</sup> به دست آمد [۲۵].

تا جایی که اطلاع داریم، این نخستین بار است که از لیگاند ۲،۶-پیریدین دی کربوکسیلیک اسید به عنوان عامل شلات‌کننده در سنتز پلیمر قالب یون سرب (II) استفاده شده است؛ که می‌تواند محیط پیوندی نوینی برای شناسایی و استخراج انتخابی یون سرب فراهم آورد. در این تحقیق، به منظور استخراج Pb(II) از محلول‌های آبی، پلیمر قالب یونی نانوساختار از طریق پلیمریزاسیون رادیکالی سنتز شده است. سپس به منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی، سطح ویژه و گروه‌های عاملی، از روش‌های FE-SEM، EDS، XRD FT-IR و BET استفاده شده است. در ادامه، پلیمر سنتزی با محلول آبی حاوی یون سرب در تماس قرار گرفته تا یون‌ها در حفره‌های قالب‌گیری شده جای گیرند. سپس با شستشوی قالب، آنالیت تغلیظ‌شده به دستگاه GFAAS که به لامپ کاتدی توخالی (HCL) مجهز است تزریق شده و مقدار جذب یون سرب و کارایی استخراج بررسی گردیده است.

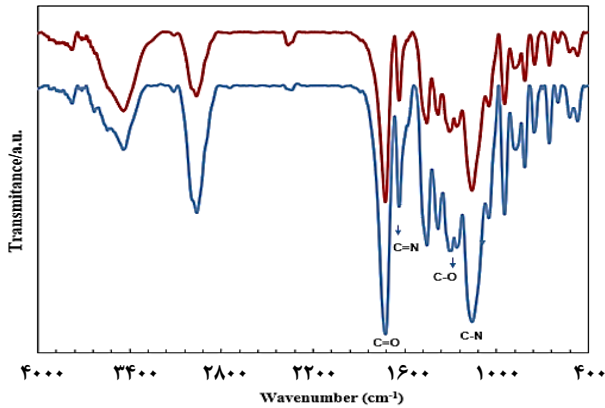
### بخش تجربی

#### مواد و واکنشگرها

مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه همراه با مشخصات آن‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

#### تجهیزات و دستگاه‌ها

ریخت‌شناسی و اندازه ذرات IIP با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی-گسیل میدانی (FE-SEM, TE-SCAN) ساخت جمهوری چک مورد بررسی قرار گرفت. طیف‌های فرسرخ-تبدیل فوریه (FT-IR) با طیف‌بین FT-IR (Bruker, Tensor 27، آلمان) در ماتریس KBr ثبت شدند. الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌ها با دستگاه پراش‌سنج Philips 1730 PW (هلند) با تابش Cu K<sub>α</sub> ثبت شد. مساحت سطح ویژه و میانگین اندازه حفرات



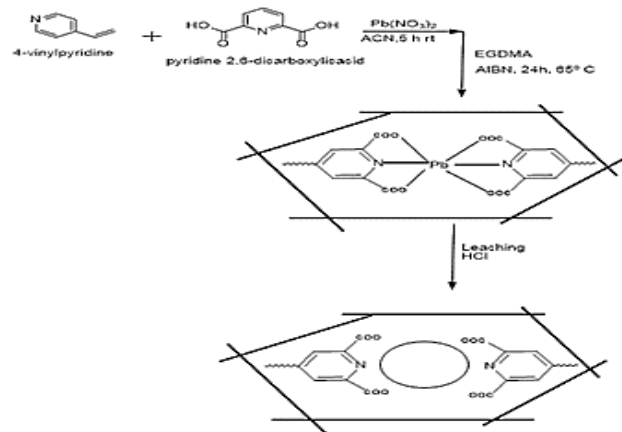
شکل ۲ - طیف FT-IR نمونه پلیمر قالب یونی سرب (IIP):  
(نمودار آبی) پیش از لیچینگ، (نمودار قرمز) پس از لیچینگ.

در مقابل، نیتریک اسید عمدتاً به عنوان یک عامل اکسیدکننده عمل می‌کند و اگرچه می‌تواند  $Pb(NO_3)_2$  تشکیل دهد، ولی سرعت کلی لیچینگ در شرایط مشابه معمولاً کمتر از محیط کلریدریک است (۲۸-۲۶). پس از ۲۵ دقیقه، غلظت سرب در شوینده با استفاده از دستگاه GFAAS تعیین شد.

## نتایج و بحث

### بررسی FT-IR

حضور گروه‌های عاملی موجود در IIP-سرب تهیه شده توسط طیف‌های FT-IR در محدوده  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  مورد بررسی قرار گرفتند. در شکل ۲، طیف‌های FT-IR نمونه‌های IIP قبل و بعد از لیچینگ نشان داده شده است. در طیف FT-IR نمونه IIP قبل از لیچینگ (شکل ۲-الف)، پیک‌های جذب مشخصی ناشی از  $C=O$  ( $1725\text{ cm}^{-1}$ )،  $C-O$  ( $1300\text{ cm}^{-1}$ )،  $C-N$  ( $1158\text{ cm}^{-1}$ )،  $C-H$  ( $755, 1456, 2956\text{ cm}^{-1}$ ) و  $C=N$  ( $1634\text{ cm}^{-1}$ ) مشاهده گردید. علاوه بر این، حضور پیک  $C=N$  در طیف نشان داد که پیریدین ۲،۶-دی‌کربوکسیلیک اسید به اندازه کافی در ماتریس پلیمری تثبیت شده است. در طیف FT-IR نمونه IIP بعد از لیچینگ (شکل ۲-ب)، تغییرات جزئی در اعداد موجی نسبت به قبل از لیچینگ مشاهده می‌شود. بدین صورت که پیک‌های جذب ناشی از  $C=O$ ،  $C-N$ ،  $C-O$  و  $C=N$  به ترتیب در  $1726$ ،  $1302$ ،  $1159$  و  $1654\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شدند. این تغییرات ناچیز حاکی از حفظ ساختار پلیمری و خروج یون‌های سرب بدون تخریب آن است. جابه‌جایی نوار  $C=N$  از  $1634$  به  $1653\text{ cm}^{-1}$  بیانگر کنوردیناسیون یون‌های سرب با نیتروژن پیریدین در نمونه شسته نشده می‌باشد (افزایش فرکانس بعد از لیچینگ نشان‌دهنده خروج  $Pb^{2+}$  از ساختار و بازیابی پیوندهای آزاد نیتروژن است). این نتایج تأیید می‌کند که فرایند شستشو بدون تخریب ساختار کلی پلیمر انجام شده و فقط یون  $Pb^{2+}$  از حفرات حذف شده است.



شکل ۱ - شماتیک فرآیند سنتز پلیمر قالب یونی سرب (IIP-Pb) به روش پلیمریزاسیون رادیکالی.

بین یون‌های فلزی و لیگاند، با افزودن عامل اتصال دهنده عرضی و آغازگر، فرآیند پلیمریزاسیون انجام می‌پذیرد. پس از فرآیند لیچینگ توسط HCl، حفره‌های خالی متناسب با شکل و اندازه یون الگو (سرب) تشکیل می‌گردد. لیگاند پیریدین ۲،۶-دی‌کربوکسیلیک اسید به عنوان یک عامل کمپلکس‌دهنده با یون سرب (II) عمل می‌کند و باعث ایجاد یک ساختار فضایی مشخص در اطراف یون فلزی می‌شود. این کمپلکس، در طول فرآیند پلیمریزاسیون، در ماتریس پلیمری تثبیت می‌شود. پس از حذف یون سرب (II)، حفراتی با شکل و اندازه مناسب برای جذب یون سرب (II) در پلیمر ایجاد می‌شود. گروه‌های پیریدینی موجود در لیگاند نیز با یون سرب (II) برهمکنش می‌دهند و باعث افزایش انتخابی پلیمر نسبت به این یون می‌شوند.

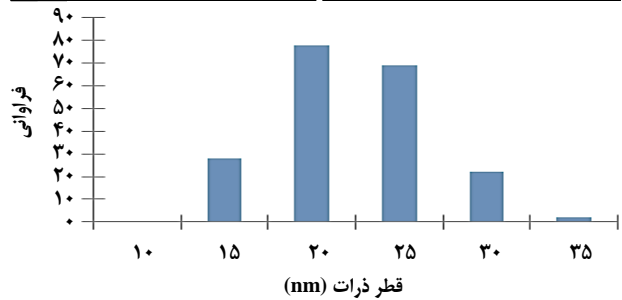
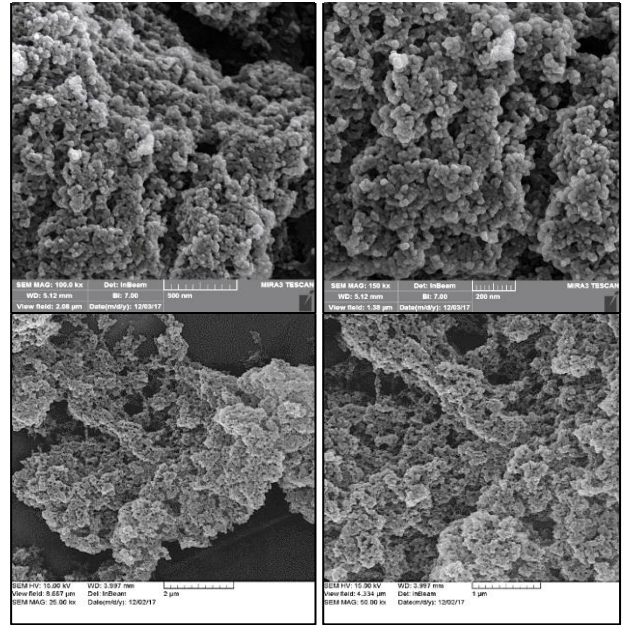
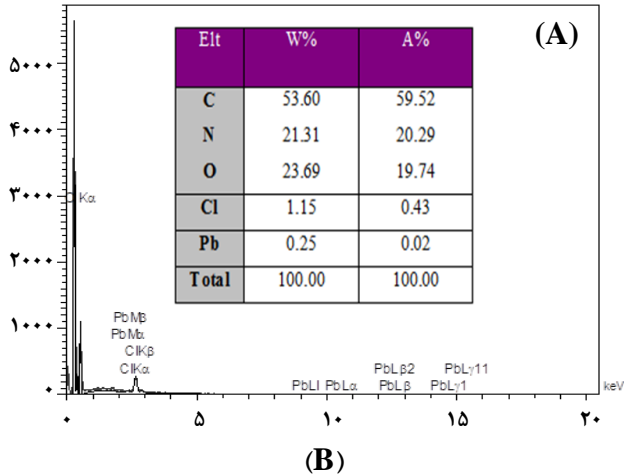
### روش استخراج

فرآیند استخراج یون‌های سرب در دو مرحله جذب<sup>۱</sup> و واجذب<sup>۲</sup> انجام شد. ابتدا pH محلول نمونه با افزودن قطره‌های NaOH یا HCl به مقدار ۶ تنظیم شد. سپس ۵۰ میلی‌گرم پلیمر خشک در ۲۵ میلی‌لیتر محلول آبی حاوی سرب به مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق همزده شد (مرحله جذب). در مرحله واجذب، یون‌های جذب شده با استفاده از ۲ M HCl شسته شدند. برای انتخاب شوینده<sup>۳</sup> مناسب، محلول‌های ۲ M HCl و ۲ M HNO<sub>3</sub> مورد آزمون قرار گرفتند که نتایج نشان داد HCl عملکرد بهتری در حذف یون‌های سرب از ساختار IIP دارد. در محیط اسیدی حاوی کلرید، یون  $Pb^{2+}$  با یون‌های کلرید تشکیل کمپلکس‌های بسیار محلول مانند  $PbCl_3^-$  و  $PbCl_4^{2-}$  می‌دهد که سرعت و بازده فرایند لیچینگ را به‌طور قابل توجهی افزایش می‌دهد. همچنین، وجود یون کلرید مانع از تشکیل لایه‌های غیرفعال‌کننده (مانند  $PbSO_4$  یا  $PbO_2$ ) می‌شود و در نتیجه بازده فرآیند بیشتر می‌گردد.

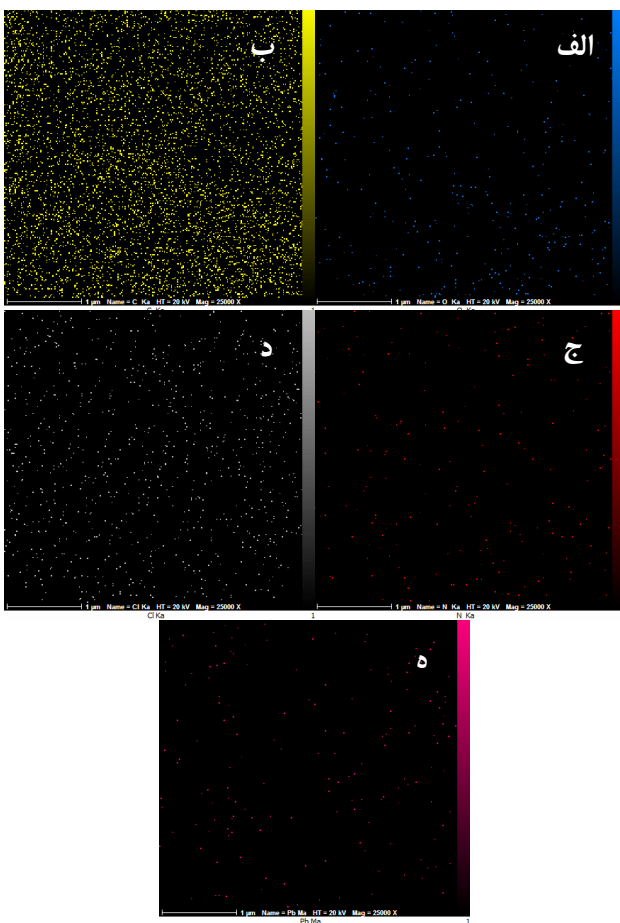
(۱) Sorption

(۲) Desorption

(۳) Eluent



شکل ۳ - تصاویر FE-SEM از پلیمر قالب یونی سرب (IIP) پس از لیچینگ در بزرگنمایی‌های مختلف. نمودار: توزیع اندازه نانوذرات پلیمری



شکل ۴ - (A) طیف EDS مربوط به پلیمر قالب یونی سرب (IIP) پس از لیچینگ. (B) تصاویر آنالیز نقشه‌برداری عنصری IIP: (الف) اکسیژن، (ب) کربن، (ج) نیتروژن، (د) کلر، (ه) سرب.

خطای دستگاه EDS است و سهم مؤثری در ساختار ندارد. آنالیز نقشه‌برداری (شکل ۴B) توزیع عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن، کلر و سرب را در نمونه نشان داد که کمترین تراکم برای سرب ثبت شده است.

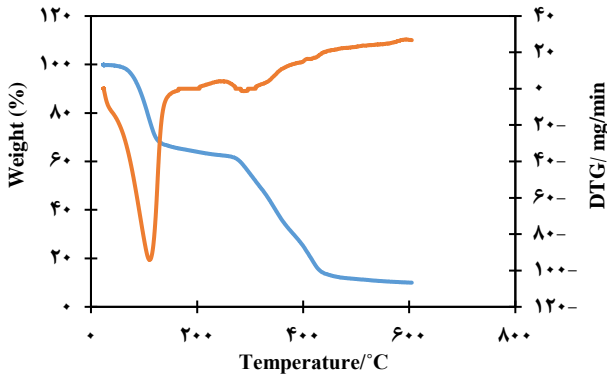
### بررسی تصاویر FE-SEM

تصاویر FE-SEM (شکل ۳) نشان داد که Pb-IIP از نانوذرات کروی تشکیل شده است که ساختار متخلخلی را ایجاد کرده‌اند. تحلیل اندازه ذرات با نرم‌افزار Digimizer و بررسی بیش از ۱۰۰ نقطه، توزیع اندازه ذرات را در بازه ۱۵ تا ۳۵ نانومتر با بیشترین فراوانی حدود ۲۰ نانومتر نشان داد. این اندازه‌ها موجب می‌شوند Pb-IIP به عنوان فاز جامد انتخابی با سرعت استخراج بالا برای یون‌های سرب بسیار مناسب باشد.

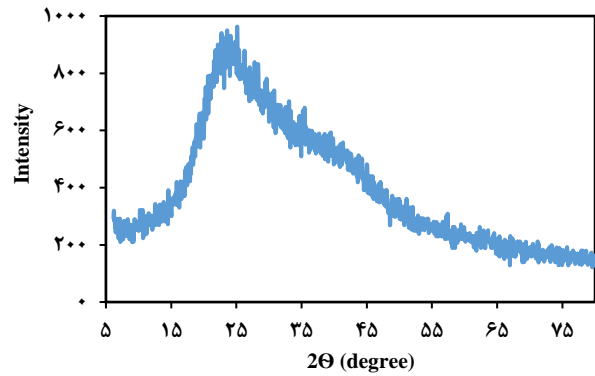
### بررسی آنالیز EDS و نقشه برداری عنصری<sup>۱</sup>

طیف EDS (شکل ۴A) حاکی از حضور عناصر کربن (۵۳/۶ wt.%)، نیتروژن (۲۱/۳۱ wt.%)، اکسیژن (۲۳/۶۹ wt.%) و سرب (۰/۲۵ wt.%) در نمونه است. مقدار کم سرب باقیمانده مربوط به یون‌هایی است که پس از لیچینگ در ساختار باقی مانده‌اند و سهم کمی در ساختار دارند (مقدار ۰/۲۵ wt.% سرب نشان می‌دهد بیش از ۹۹٪ یون‌های  $Pb^{2+}$  حذف شده‌اند). با فرض حذف مؤثر  $Pb^{2+}$ ، مقدار باقی‌مانده در حدود

(۱) Elemental mapping



شکل ۶ - نمودارهای TGA و DTG مربوط به پلیمر قالب یونی سرب (IIP) سنتز شده.



شکل ۵ - الگوی XRD پودری از پلیمر قالب یونی سرب (IIP) سنتز شده.

### بررسی XRD

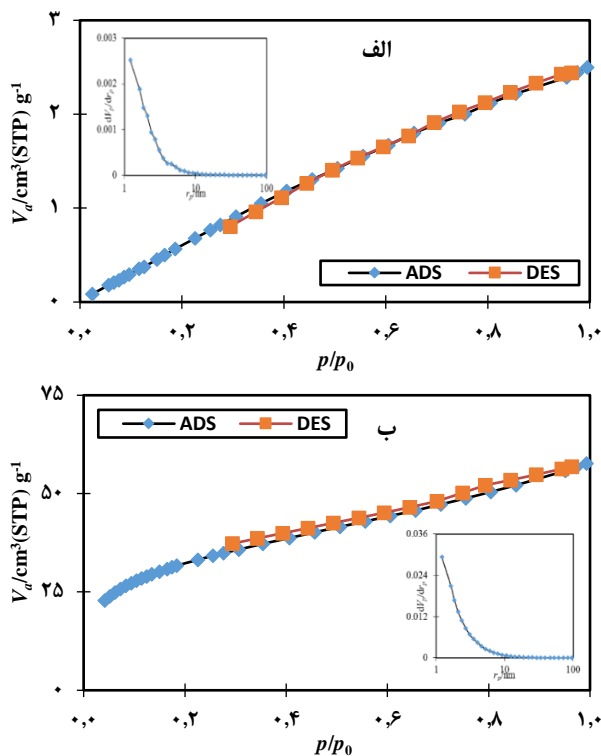
الگوی پراش اشعه ایکس (شکل ۵) پیک پهنی در محدوده  $15-45^\circ = 2\theta$  نشان می‌دهد که نمونه IIP آمورف است و فاقد ساختار بلوری مشخص می‌باشد.

### مطالعه TGA

برای بررسی خواص حرارتی و پایداری پلیمرهای IIP تهیه شده، آنالیز TGA/DTG در بازه دمایی  $25-600$  درجه سلسیوس انجام شد (شکل ۶). مطابق نمودارها، کاهش وزن نمونه در دو مرحله اصلی مشاهده می‌شود. کاهش وزن مشاهده شده در محدوده دمایی  $100-80$  درجه سلسیوس (مرحله اول) عمدتاً به از دست دادن آب جذب شده فیزیکی و نیز تبخیر اجزای فرار، شامل حلال‌های باقی مانده مربوط می‌شود که طی مراحل سنتز و شست‌وشو در ماتریس پلیمر باقی مانده‌اند. ساختار متخلخل و سطح ویژه بالای پلیمر قالب یونی سرب جذب رطوبت محیط شده و این رطوبت در دمای حدود  $100$  درجه سلسیوس آزاد می‌شود (۲۹). مرحله دوم در بازه دمایی  $250-450$  درجه سلسیوس اتفاق می‌افتد و کاهش وزن حدود  $50\%$  مربوط به تخریب زنجیره‌های پلیمری و شکستن پیوندهای شیمیایی است. در واقع، کاهش شدید وزن در مرحله دوم نشان‌دهنده تخریب ساختار پلیمری است. چون درصد باقیمانده نزدیک صفر است، می‌توان نتیجه گرفت که بخش آلی به طور کامل تخریب شده و سهم سرب باقیمانده بسیار ناچیز است. می‌توان گفت که تشکیل IIP و شست‌وشوی یون‌های سرب از ساختار پلیمری تقریباً با موفقیت انجام شده است.

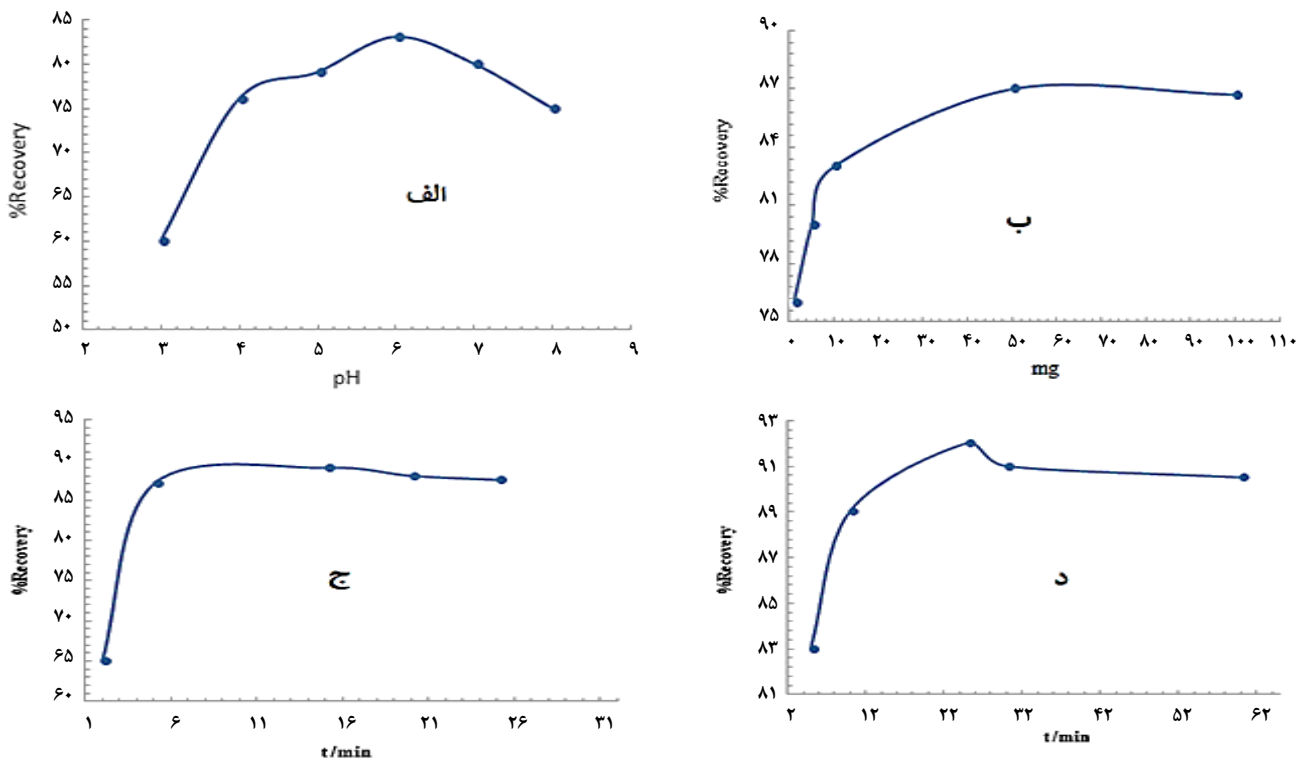
### بررسی هم‌دمای جذب-واجذب نیتروژن

در شکل ۷، هم‌دمای جذب و واجذب نمونه‌های IIP قبل و بعد از لیچینگ ارائه شده است. نمودار (الف) نمونه قبل از لیچینگ، هم‌دمای نوع I را نشان می‌دهد که مربوط به مواد غیرمتخلخل یا دارای حفرات بسیار ریز ( $> 2$  نانومتر) است. پس از فرآیند لیچینگ، نوع هم‌دما به نوع IV تغییر یافته است که معمولاً برای مواد متخلخل



شکل ۷ - هم‌دمای جذب-واجذب نیتروژن نمونه IIP: (الف) پیش از لیچینگ، (ب) پس از لیچینگ. ضمیمه: نمودار BJH از نمونه‌های (الف) و (ب).

به کار می‌رود. این تغییر نشان می‌دهد که پس از حذف یون‌های  $Pb^{2+}$  از ساختار، منافذ باریک و مویی شکل در پلیمر ایجاد شده‌اند. اگرچه شدت تغییرات زیاد نیست و نمودار کاملاً مطابق هم‌دما نوع IV نیست که می‌تواند به دلیل عدم تغییر میانگین اندازه حفرات با وجود افزایش حجم کل حفرات باشد [۲۲]. در حقیقت، تغییر از هم‌دمای نوع I به IV پس از لیچینگ نشان‌دهنده افزایش تخلخل و باز شدن حفرات است، گرچه به دلیل عدم تغییر قابل توجه در قطر میانگین، نمودار به طور کامل با هم‌دماهای کلاسیک IV منطبق نیست. ضمناً، تحلیل BET نشان داد که پس از لیچینگ، مساحت سطح ویژه از  $4/8$  به  $112$  متر مربع بر گرم افزایش یافته و حجم کل حفرات نیز از  $3/8 \times 10^{-3}$  به  $8/9 \times 10^{-2}$  سانتی‌متر مکعب بر گرم افزایش داشته است.



شکل ۸ - بررسی پارامترهای مؤثر بر بازیابی یون سرب توسط IIP: (الف) اثر pH بر بازیابی  $Pb^{2+}$ ، (ب) اثر مقدار جاذب، (ج) اثر زمان جذب و (د) اثر زمان واجذب بر بازیابی  $Pb^{2+}$ .

مؤثر است. طبق شکل ۸-ج، جذب  $Pb^{2+}$  تا ۱۵ دقیقه افزایش یافته و پس از آن به تعادل می‌رسد. در ابتدا، مکان‌های فعال آزاد و اختلاف غلظت بالا باعث جذب سریع می‌شود، ولی با پر شدن مکان‌ها سرعت جذب کاهش می‌یابد. لذا زمان تعادل ۱۵ دقیقه انتخاب شد. پس از جذب، زمان لازم برای جداسازی یون‌های  $Pb^{2+}$  از IIP بررسی شد (شستشو). بازه زمانی ۵ تا ۶۰ دقیقه بررسی و مشخص شد که ۲۵ دقیقه برای شستشوی کامل یون‌ها کافی است (شکل ۸-د). ابتدا به دلیل اختلاف غلظت بالای یون‌ها در شوینده و سطح IIP، شستشو سریع است و با اشباع شوینده، سرعت کاهش می‌یابد.

#### بحث و مقایسه با مطالعات پیشین

در راستای بررسی عملکرد جاذب سنتز شده در این پژوهش، نتایج به دست آمده با برخی از مطالعات پیشین که در زمینه‌ی سنتز پلیمرهای قالب یونی سرب ( $Pb^{2+}$ -IIP) گزارش شده‌اند، مورد مقایسه قرار گرفت. در جدول ۲، مهم‌ترین ویژگی‌ها و شرایط عملیاتی استخراج یون سرب در منابع کلیدی به همراه نتایج کار حاضر خلاصه شده‌اند. با بررسی جدول، مشخص می‌شود که پلیمر قالب یونی سنتز شده در این مطالعه دارای سطح ویژه بالا ( $112 \text{ m}^2/\text{g}$ ) در بین پژوهش‌های پیشین است. این ویژگی موجب افزایش تعداد مکان‌های فعال و بهبود ظرفیت جذب جاذب شده است. همچنین، زمان جذب کوتاه (۱۵ دقیقه) در مقایسه با برخی مطالعات،

نمودار BJH میانگین قطر حفرات را در هر دو حالت تقریباً  $1/2$  نانومتر نشان می‌دهد که بیانگر ساختار نانومتخلخل و میکروپور IIP است.

#### بهینه‌سازی استخراج

با توجه به اهمیت پارامترهای مختلف در استخراج و پیش‌تغلیظ یون‌های  $Pb^{2+}$  با استفاده از IIP، اثر پارامترهای pH، مقدار جاذب، زمان جذب و زمان واجذب بررسی و بهینه‌سازی شد (شکل ۸). pH محلول نقش مهمی در تعیین مکان‌های کئوردیناسیون لیگاند و جذب یون‌های  $Pb^{2+}$  دارد. تأثیر pH در بازه ۳ تا ۸ بررسی شد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب  $Pb^{2+}$  از pH 3 تا ۶ افزایش یافته و سپس از pH ۶ تا ۸ کاهش می‌یابد (شکل ۸-الف). بیشترین ظرفیت اتصال در  $\text{pH} = 6$  به دست آمد. در pH‌های پایین، پروتونه شدن بیش از حد گروه‌های عاملی باعث کاهش جذب به دلیل دافعه الکترواستاتیکی می‌شود. در pH‌های قلیایی، تشکیل رسوب  $Pb(OH)_2$  موجب کاهش یون‌های آزاد  $Pb^{2+}$  و در نتیجه کاهش راندمان جذب می‌گردد [۳۰]. با افزایش مقدار جاذب از ۱ تا ۵۰ میلی‌گرم، درصد بازیابی  $Pb^{2+}$  به طور محسوسی افزایش یافت (شکل ۸-ب). افزایش تعداد مکان‌های فعال جذب و احتمال برخورد بیشتر  $Pb^{2+}$  با IIP علت این افزایش است. برای مقادیر بیش از ۵۰ میلی‌گرم، تجمع ذرات باعث کاهش تماس یون‌های  $Pb^{2+}$  با مکان‌های فعال شده و کاهش بازیابی می‌شود. زمان تماس IIP و یون‌های  $Pb^{2+}$  در جذب

جدول ۲ - مقایسه برخی ویژگی‌ها و شرایط عملیاتی استخراج یون سرب در IIP-Pb<sup>2+</sup> با مطالعات پیشین.

مرجع	ساختار جاذب	سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g)	زمان جذب (min)	بازیابی Pb <sup>2+</sup> (%)	ویژگی خاص
[22]	IIP قالب زنی سطحی با سل-ژل	۵۹,۹۶	۲۰	۹۱,۳	روش سل-ژل پیشرفته
[23]	IIP مغناطیسی با اتصال سیلان	نامشخص	۳۰	۹۸,۰	بازیابی بسیار بالا در نمونه زیست‌محیطی
[24]	IIP@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> با مونومر VPyDC	نامشخص	۴	۹۸,۳	ساختار مغناطیسی
[25]	IIP@SiO <sub>2</sub> مغناطیسی	نامشخص	۲	۹۷,۳	کاربرد در نمونه‌های غذایی
این پژوهش	IIP نانوساختار غیرمغناطیسی با لیگاند آلی	۱۱۲	۱۵	~۹۰	سطح ویژه بالا، سنتز ساده، زمان کم

### نتیجه‌گیری

نانوساختار IIP-سرب با استفاده از روش پلیمریزاسیون رادیکالی و مونومر ۴-وینیل پیریدین، لیگاند پیریدین ۶،۲-دی‌کربوکسیلیک اسید، عامل اتصال‌دهنده اتیلن‌گلیکول‌دی‌متاکریلات، آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل و یون‌های Pb<sup>2+</sup> به عنوان الگو، سنتز گردید. آنالیز FE-SEM بیانگر سنتز موفق ذرات کروی شکل IIP بود. آنالیز EDS و نقشه‌برداری عنصری پس از لیچینگ، حذف مؤثر یون‌های Pb<sup>2+</sup> از ماتریس پلیمری را تأیید کردند. بررسی هم‌دمای جذب-واحد نیتروژن افزایش تخلخل و مساحت سطح ویژه پس از لیچینگ را نشان داد. آزمایش استخراج Pb<sup>2+</sup> در شرایط بهینه (pH=6، زمان جذب ۱۵ دقیقه، زمان واجذب ۲۵ دقیقه و مقدار جاذب ۵۰ میلی‌گرم) حدود ۹۰٪ بازیابی را فراهم نمود. از کاربردهای عملی پلیمر سنتز شده می‌توان به تصفیه آب‌های آلوده به یون‌های فلزی سنگین، ساخت حسگرهای شیمیایی و یا استفاده در ستون‌های جذب انتخابی به‌عنوان زمینه‌های آینده تحقیق اشاره کرد.

نشان‌دهنده‌ی سرعت عملکرد بالای جاذب در فرآیند استخراج یون‌های سرب است. در مطالعات قبلی [۲۳-۲۵] که بازیابی‌های بالاتری را گزارش کرده‌اند، از ساختارهای مغناطیسی و اتصال‌دهنده‌های پیچیده استفاده شده است که با وجود عملکرد بالا، دارای مراحل سنتز زمان‌بر و پرهزینه بوده‌اند. این در حالی است که در پژوهش حاضر، با استفاده از روش پلیمریزاسیون ساده و بدون استفاده از نانوذرات مغناطیسی، بازیابی حدود ۹۰٪ حاصل شده است که رقابت‌پذیر و اقتصادی‌تر می‌باشد. در پژوهش حاضر، نانوذرات کروی با اندازه میانگین حدود ۲۰ نانومتر تهیه شدند که طبق تصاویر FE-SEM و نمودار توزیع اندازه، یکنواختی مناسب و ساختار متخلخل بهینه‌ای دارند. علاوه بر این، در این پژوهش، با استفاده از مجموعه‌ای جامع از تکنیک‌های مشخصه‌یابی شامل BET، TGA، XRD، EDS، FE-SEM، FT-IR و GFAAS ساختار و عملکرد جاذب به‌صورت کامل تأیید گردید. بسیاری از مقالات پیشین تنها از بخشی از این تکنیک‌ها بهره گرفته‌اند.

### مراجع

- [1] Giller K.E., Witter E., Mcgrath, S.P., *Toxicity of Heavy Metals to Microorganisms and Microbial Processes in Agricultural Soils: A Review. Soil Biology and Biochemistry*, **30(10-11)**: 1389-1414 (1998).
- [2] Renberg I., Brännvall M.L., Bindler R., Emtery O., *Stable Lead Isotopes and Lake Sediments—a Useful Combination for the Study of Atmospheric Lead Pollution History. Science of the Total Environment*, **292(1-2)**: 45-54 (2002).
- [3] Boulyga S.F., Becker J.S., *ICP-MS with Hexapole Collision Cell for Isotope Ratio Measurements of Ca, Fe, and Se. Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **370(5)**: 618-623 (2001).
- [4] Zhang N., Peng H., Wang S., Hu B., *Fast and Selective Magnetic Solid Phase Extraction of Trace Cd, Mn and Pb in Environmental and Biological Samples and Their Determination by ICP-MS. Microchimica Acta*, **175(1)**: 121-128 (2011).
- [5] Behbahani M., Abandansari H.S., Salarian M., Babapour M., Bagheri A., Nabid M.R. *Synthesis and Application of a Thermosensitive Tri-Block Copolymer as an Efficient Sample Treatment Technique for Preconcentration and Ultra-Trace Detection of Lead Ions. Microchimica Acta*, **181(1)**: 129-137 (2014).
- [6] Huang H.J., Ramaswamy S., Tschirner U.W., Ramarao B.V., *A Review of Separation Technologies in Current and Future Biorefineries. Separation and purification technology*, **62(1)**: 1-21 (2008).

- [7] Fang G.Z., Tan J., Yan X.P., [An Ion-Imprinted Functionalized Silica Gel Sorbent Prepared by a Surface Imprinting Technique Combined with a Sol-Gel Process for Selective Solid-Phase Extraction of Cadmium \(II\)](#). *Analytical Chemistry*, **77(6)**: 1734-1739 (2005).
- [8] Khajeh M., Heidari Z.S., Sanchooli E., [Synthesis, Characterization and Removal of Lead from Water Samples Using Lead-Ion Imprinted Polymer](#). *Chemical engineering journal*, **166(3)**: 1158-1163 (2011).
- [9] Du M., Xu Z., Xue Y., Li F., Bi J., Liu J., Yuan J., [Application Prospect of Ion-Imprinted Polymers in Harmless Treatment of Heavy Metal Wastewater](#). *Molecules*, **29(13)**: 3160 (2024).
- [10] Zhu N., Liu X., Peng K., Cao H., Yuan M., Ye T., Xu F., [A Novel Aptamer-Imprinted Polymer-Based Electrochemical Biosensor for the Detection of Lead in Aquatic Products](#). *Molecules*, **28(1)**: 196 (2022).
- [11] Attia G., Mazouz Z., Tlili A., Zerrouki C., Othmane A., Kalfat R., Fourati N., [Theoretical and Experimental Studies to Design an Ion-Imprinted Polypyrrole Polymer for Selective Detection of Pb \(II\) Heavy Ions](#). *Chemistry Africa*, **7(5)**: 2845-2855 (2024).
- [12] Omidvar-Motlagh M., Es' haggi Z., [Magnetic Porous Ion Imprinted Polymer Based on Surface Polymerization and Nano-ZnO as Sacrificial Support for Selective Extraction and Determination of Pb \(II\) in Water Samples and Cosmetics](#). *Water, Air, & Soil Pollution*, **235(3)**: 211 (2024).
- [13] Kala R., Biju V.M., Rao T.P., [Synthesis, Characterization, and Analytical Applications of Erbium \(III\) Ion Imprinted Polymer Particles Prepared Via  \$\gamma\$ -Irradiation with Different Functional and Crosslinking Monomers](#). *Analytica chimica acta*, **549(1-2)**: 51-58 (2005).
- [14] Shamsipur M., Fasihi J., Ashtari K., [Grafting of Ion-Imprinted Polymers on the Surface of Silica Gel Particles Through Covalently Surface-Bound Initiators: A Selective Sorbent for Uranyl Ion](#). *Analytical Chemistry*, **79(18)**: 7116-7123 (2007).
- [15] Metilda P., Gladis J.M., Rao T.P., [Influence of Binary/Ternary Complex of Imprint ion on the Preconcentration of Uranium \(VI\) Using Ion Imprinted Polymer Materials](#). *Analytica chimica acta*, **512(1)**: 63-73 (2004).
- [16] Shamsipur M., Fasihi J., Khanchi A., Hassani R., Alizadeh K., Shamsipur H., [A Stoichiometric Imprinted Chelating Resin for Selective Recognition of Copper \(II\) Ions in Aqueous Media](#). *Analytica chimica acta*, **599(2)**: 294-301 (2007).
- [17] Daniel S., Rao P.P., Rao T.P., [Investigation of Different Polymerization Methods on the Analytical Performance of Palladium \(II\) Ion Imprinted Polymer Materials](#). *Analytica chimica acta*, **536(1-2)**: 197-206 (2005).
- [18] Araki K., Maruyama T., Kamiya N., Goto M., [Metal Ion-Selective Membrane Prepared by Surface Molecular Imprinting](#). *Journal of Chromatography B*, **818(2)**: 141-145 (2005).
- [19] Rao T.P., Daniel S., Gladis J.M., [Tailored Materials for Preconcentration or Separation of Metals by Ion-Imprinted Polymers for Solid-Phase Extraction \(IIP-SPE\)](#). *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **23(1)**: 28-35 (2004).

- [20] Biju V.M., Gladis J.M., Rao T.P., [Ion Imprinted Polymer Particles: Synthesis, Characterization and Dysprosium Ion Uptake Properties Suitable for Analytical Applications](#). *Analytica Chimica Acta*, **478(1)**: 43-51 (2003).
- [21] Behbahani M., Bagheri A., Taghizadeh M., Salarian M., Sadeghi O., Adlnasab L., Jalali K., [Synthesis and Characterisation of Nano Structure Lead \(II\) Ion-Imprinted Polymer as a New Sorbent for Selective Extraction and Preconcentration of Ultra Trace Amounts of Lead Ions from Vegetables, Rice, and Fish Samples](#). *Food chemistry*, **138(2-3)**: 2050-2056 (2013).
- [22] Guo B., Deng F., Zhao Y., Luo X., Luo S., Au C., [Magnetic Ion-Imprinted and-SH Functionalized Polymer for Selective Removal of Pb \(II\) from Aqueous Samples](#). *Applied surface science*, **292**: 438-446 (2014).
- [23] Zhang M., Zhang Z., Liu Y., Yang X., Luo L., Chen J., Yao S., [Preparation of Core-Shell Magnetic Ion-Imprinted Polymer for Selective Extraction of Pb \(II\) from Environmental Samples](#). *Chemical Engineering Journal*, **178**: 443-450 (2011).
- [24] Sayar O., Torbati N.A., Saravani H., Mehrani K., Behbahani A., Zadeh H.R.M., [A Novel Magnetic Ion Imprinted Polymer for Selective Adsorption of Trace Amounts of Lead \(II\) Ions in Environment Samples](#). *Journal of Industrial and Engineering chemistry*, **20(5)**: 2657-2662 (2014).
- [25] Aboufazeli F., Zhad H.R.L.Z., Sadeghi O., Karimi M., Najafi E., [Novel Ion Imprinted Polymer Magnetic Mesoporous Silica Nano-Particles for Selective Separation and Determination of Lead Ions in Food Samples](#). *Food Chemistry*, **141(4)**: 3459-3465 (2013).
- [26] Crundwell F.K., Moats M.S., Ramachandra R.A., Davenport W.G., [Extractive Metallurgy of Copper](#), (5<sup>th</sup> ed.). Elsevier. (2011).
- [27] Raghavan R., Mohanan P.K., Swarnkar S.R., [Hydrometallurgical Processing of Lead-Bearing Materials for the Recovery of Lead and Silver as Lead Concentrate and Lead Metal](#). *Hydrometallurgy*, **58(2)**: 103-116 (2000).
- [28] Gupta C.K., Mukherjee T.K., [Hydrometallurgy in Extraction Processes, Volume II](#). CRC press. (2017).
- [29] Gedde U.W., Hedenqvist M.S., Hakkarainen M., Nilsson F., Das O., [Thermal Analysis of Polymers](#). In *Applied Polymer Science*, Cham: Springer International Publishing. 1-60 (2021).
- [30] Lazar M.M., Ghiorghita C.A., Dragan E.S., Humelnicu, D., Dinu M.V., [Ion-Imprinted Polymeric Materials for Selective Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution](#). *Molecules*, **28(6)**: 2798 (2023).