

استخراج انتخابی و تعیین نیکل در ادرار کارگران ریخته گری با کمک پلیمر قالب یونی مغناطیسی

علی اکبر اصغری نژاد*^۱، زهرا پنجعلی^۲، نیلوفر جلیلیان^۳، حمیرا ابراهیم زاده^۴*

- ۱- استادیار شیمی تجزیه، گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران.
- ۲- استادیار مهندسی بهداشت حرفه ای، گروه مهندسی بهداشت حرفه ای و ایمنی کار، واحد علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.
- ۳- دکترای تخصصی شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.
- ۴- استاد شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.

چکیده

نوع جدیدی از نانوذرات قالب یونی برای استخراج، تغلیظ و اندازه‌گیری سریع یون‌های Ni(II) در نمونه‌های ادرار کارگران ریخته‌گری استفاده شد. طراحی باکس-بنکن و روش سطح پاسخ برای بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در فرآیند پیش تغلیظ به کار رفت. عوامل اصلی مورد نظر برای بهینه‌سازی جذب سطحی شامل مقادیر pH برابر با ۸، زمان جذب سطحی ۱۰ دقیقه و مقدار جاذب ۷ میلی گرم بود. مرحله شستشو با بررسی چهار متغیر نوع، حجم، غلظت حلال و زمان شستشو بهینه شد. پارامترهای ذکر شده در این مرحله HCl با مولاریته ۰/۹ و به مقدار ۳/۸ mL با زمان ماند ۵ دقیقه بدست آمد. پس از مراحل جذب سطحی و شستشو، از طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای برای تعیین مقدار یون‌های Ni(II) استفاده شد. هم‌دماهای تعادل مورد مطالعه قرار گرفت و دو مدل برای تحلیل داده‌های جذب تعادلی به کار رفت. نتایج نشان داد که فرآیند جذب سطحی از مدل لانگمویر پیروی می‌کند. حداکثر ظرفیت جذب تک لایه و ثابت لانگمویر به ترتیب ۴۹/۳ میلی‌گرم بر گرم و ۰/۲۰۵ لیتر بر میلی‌گرم بود. در نهایت، این نانو جاذب به‌طور موفقیت‌آمیز برای تعیین انتخابی نیکل ادراری در کارگران ریخته‌گری به کار رفت و نتایج رضایت‌بخشی به دست آمد. در همین راستا، تحت شرایط بهینه، حد تشخیص و انحراف معیار نسبی به ترتیب $\mu\text{g/L}$ ۰/۲۵ و برابر یا کمتر از ۹/۵٪ بود.

واژگان کلیدی: نانوذرات قالب یونی مغناطیسی؛ یون نیکل (II)؛ روش پاسخ سطحی؛ استخراج انتخابی؛ نمونه‌های ادرار

^۱ نویسنده مسئول:

راه ارتباطی (علی اکبر اصغری نژاد): ۰۰۹۸۲۱۸۸۰۷۹۴۰۰، فکس: ۰۰۹۸۲۱۸۸۰۷۸۲۹۶؛ aasgharinezhad@nri.ac.ir

راه ارتباطی (حمیرا ابراهیم زاده): ۰۰۹۸۲۱۲۹۹۰۲۸۹۱، فکس: ۰۰۹۸۲۱۲۲۴۰۳۰۴۱؛ h-ebrahim@sbu.ac.ir

Selective extraction and determination of urinary nickel in foundry workers with the aid of a magnetic ion imprinted polymer

Ali Akbar Asgharinezhad^{a,*}, ¹Zahra Panjali^b, Niloofar Jalilian^c, Homeira Ebrahimzadeh^{d,*}

^b Assistant Professor of analytical chemistry, Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute, Tehran, Iran

^b Assistant Professor of occupational health engineering, Department of Occupational Health and Safety engineering, TeMS.C., Islamic Azad University, Tehran, Iran

Ph.D. of analytical chemistry. Faculty of Chemistry and Petroleum Sciences, Shahid Beheshti University, G.C., Evin, Tehran, Iran.

^c Professor of analytical chemistry. Faculty of Chemistry and Petroleum Sciences, Shahid Beheshti University, G.C., Evin, Tehran, Iran

Abstract

A new type of magnetic ion imprinted polymer nanoparticles was employed to quickly extract, concentrate, and measure Ni(II) ions in urine samples from foundry workers. The Box-Behnken design and response surface methodology were used to optimize the parameters that affect the preconcentration process. The main factors considered for sorption optimization were pH value (8), sorption time (10 min), and the amount of magnetic imprinted polymer (7 mg). The elution step was optimized by investigating four variables: type, volume, and concentration of the eluent, as well as elution time. Mentioned parameters were 3.8 mL of HCl 0.9 M, for 5 min. After the sorption and elution steps, flame atomic absorption spectrometry was used to quantify the Ni(II) ions. Equilibrium isotherms were studied, and two models were utilized to analyze the equilibrium sorption data. The results showed that the sorption process followed the Langmuir model. The maximum monolayer capacity and the Langmuir constant were 49.3 mg g⁻¹ and 0.205 L mg⁻¹, respectively. Ultimately this nanosorbent was successfully applied to the selective determination of urinary nickel in foundry workers and satisfactory results were obtained. Under the optimal condition the limit of detection and the relative standard deviations was 0.25 µg L⁻¹ and were equal or less than 9.5%, respectively.

Keywords: Magnetic ion imprinted polymer nanoparticles; Ni(II) ions; Response surface methodology; Selective extraction; Urine samples.

¹ * Corresponding authors: Tel.: +98 21 88079400, fax: +98 21 88078296 (A.A. Asgharinezhad) ;

Tel.: +98 21 29902891, fax: +98 21 22403041 (H. Ebrahimzadeh).

E-mail addresses: aasgharinezhad@nri.ac.ir (A.A. Asgharinezhad); h-ebrahim@sbu.ac.ir (H. Ebrahimzadeh)

۱. مقدمه

در دهه‌های اخیر، روش پلیمرهای قالب یونی به عنوان یک روش استخراج مناسب و قدرتمند مورد توجه قرار گرفته است که در آن پلیمریزاسیون بین مونومرهای عاملی و در حضور یون‌های هدف مورد نظر (یون‌های الگو) انجام می‌شود [۱]. به منظور افزایش حساسیت و انتخاب پذیری روش استخراج فاز جامد (SPE^۱)، جاذب‌های جدید مبتنی بر پلیمرهای قالب یونی (IIPs^۲) که دارای نقاط خاص سنتزی با اثر حافظه عالی و انتخاب‌پذیری بالا برای یون‌های الگو هستند، توسعه یافته‌اند [۱، ۲]. با این حال، سطح کم، دسترسی ضعیف به مکان‌های پیوند و دشواری در جداسازی یون‌ها، از معایب پلیمرهای قالب یونی حجیم به عنوان جاذب است [۳]. در مقایسه با پلیمرهای قالب یونی سنتی، پلیمرهای قالب یونی مغناطیسی مبتنی بر روش الگوگیری سطحی دارای سطح بزرگتر و مسیر انتشار کوتاه‌تر و بنابراین کارایی استخراج بالاتری هستند. با استفاده از این جاذب‌ها، دینامیک استخراج سریع به دست آمده است [۴-۶]. از مزایای دیگر این روش صرفه اقتصادی آن می‌باشد چرا که به دلیلی مغناطیسی بودن آن، مقدار کمی جاذب در هر آزمون مصرف می‌کند [۷].

نانومواد مغناطیسی (NP^۳s) Fe₃O₄ نوع خاصی از نانو مواد هستند که از دهه ۱۹۷۰ به طور فزاینده‌ای در زمینه‌های زیست‌شناسی و پزشکی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۸]. امروزه، نانوذرات Fe₃O₄ به عنوان جاذب‌های مطلوب به دلیل مقرون به صرفه بودن، سادگی سنتز و استفاده و بازدهی بالا توسعه یافته‌اند. این نانوذرات دارای نسبت سطح بالایی بوده که باعث انتقال جرم بالا و زمان‌های جداسازی کوتاه می‌شود [۹-۱۱]. این ذرات به راحتی توسط یک میدان مغناطیسی از محلول جداسازی می‌شوند [۱۲، ۱۳]. به دلیل مزایای ذکر شده نانوذرات مغناطیسی، یک روش مبتنی بر ترکیب نانوذرات Fe₃O₄ با پلیمر قالب یون (IIP@Fe₃O₄) برای استخراج یون‌های فلزی از نمونه‌های با ماتریس پیچیده توسعه یافته است .

به دلیل سمیت و اثرات زیست محیطی و نیز مخاطرات جدی فلزات سنگین بر سلامت انسان، مطالعه و بررسی نمونه‌های بیولوژیکی حاوی فلزات در بین محققان جایگاه ویژه‌ای یافته است. فلزات سنگین به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم در بیشتر صنایع استفاده می‌شوند، به‌طوری‌که تعداد زیادی از افراد از طریق آب، غذا، هوا، آلاینده‌های محل کار و حتی سیگار کشیدن در معرض مواجهه با فلزات سنگین قرار دارند. پایش بیولوژیکی فلزات سمی در نمونه‌های ادرار به دلیل سمیت بالای این فلزات و تأثیر آن‌ها در کنترل فعالیت‌های بیولوژیکی، به موضوعی مورد توجه تبدیل شده است [۱۴]. از بین نمونه‌های بیولوژیک، ادرار به راحتی قابل نمونه‌برداری است و نشان‌دهنده قرارگیری در معرض فلزات سنگین سمی را فراهم می‌کند. نیکل یکی از این فلزات سنگین سمی می‌باشد [۱۵]. نیکل و ترکیبات آن معمولاً به‌عنوان کاتالیزور استفاده می‌شوند [۱۶]. به صورت کلی نیکل در صنایع غذایی، در تولید باتری‌ها، در تولید سرامیک و شیشه، و در عملیات گالوانیزه کردن مورد استفاده قرار می‌گیرد. استنشاق مشتقات نیکل می‌تواند به مشکلات جدی منجر شود، از جمله بیماری‌های نازوفارنکس، ریه و بیماری‌های پوستی و تومورهای بدخیم [۱۷]. علاوه بر این، نیکل می‌تواند باعث اختلالات پوستی شود که به‌عنوان اگزما نیکل شناخته می‌شود و یک مشکل بهداشتی قابل توجه به‌ویژه در میان زنان است. ثابت شده است برخی ترکیبات این ماده سرطان‌زا هستند [۱۸]. از آنجا که قرارگیری شغلی در معرض نیکل معمول است، اجرای اقداماتی مانند پایش ادرار که می‌تواند از مسمومیت افراد در معرض جلوگیری کند، بسیار

^۱ Solid Phase Extraction

^۲ Ion Imprinted Polymer

^۳ Nanoparticles

اهمیت دارد. با توجه به این مسائل، تعیین مواجهه بیولوژیک نیکل ضروری است. به دلیل غلظت پایین نیکل در نمونه های بیولوژیک و مداخله گره های مختلف، روش های مختلف جداسازی و پیش تغلیظ برای ارزیابی نیکل توسعه یافته است. سراجی و همکاران دو نوع مختلف جاذب IIPs را با دی تیزون و دی بنزویل متان به عنوان لیگاند هم پیوند برای تعیین نیکل (II) در نمونه های آب سنتز کردند و حداکثر ظرفیت های جذب آن ها به ترتیب ۱/۳ و ۳/۴ میلی گرم بر گرم بود [۱۹، ۲۰]. در مطالعه ای دیگر، ارسوز^۱ و همکاران در سنتز IIP نیکل با استفاده از متاکریلوئیل هیستیدین دی هیدرات (methacryloyl histidine dihydrate) به عنوان لیگاند عملکردی با ظرفیت جذب ۱۰/۴ میلی گرم بر گرم گزارش کردند [۲۱]. با این حال، ظرفیت های جذب سطحی این پلیمرهای حجیم، پایین بود و روش های استخراج زمان بر بودند [۱۰، ۲۲، ۲۳]. بنابراین، نیاز به توسعه بیشتر پلیمرهای نیکل (II) با ظرفیت جذب سطحی بالاتر، دینامیک استخراج سریع تر و استفاده و قابلیت بازیافت راحت تر وجود دارد. این مطالعه با هدف سنتز و کاربرد یک پلیمر قالب یونی مغناطیسی (MIIP^۲) به عنوان یک جاذب جدید برای جداسازی و پیش تغلیظ مقادیر جزئی نیکل در نمونه های ادرار کارگران ریخته گری انجام گرفت. ویژگی های ساختاری این جاذب با استفاده از روش های مختلفی از جمله طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR^۳)، پراش پرتو ایکس (XRD^۴)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^۵) و طیفسنجی پرتو ایکس پراکنده انرژی (EDX^۶) مشخصه یابی شد. ویژگی های خاص این نانوکامپوزیت باعث شد استخراج نیکل انتخابی، سریع و کارآمد باشد. MIIP با استفاده از یک آهنربا جداسازی شد که این موضوع آن را به ویژه برای آماده سازی نمونه مناسب می سازد، زیرا نیازی به سانتریفیوژ یا فیلتراسیون نیست. پس از آن، از طراحی باکس-بنکن برای بررسی شرایط بهینه این روش از طریق روش شناسی سطح پاسخ استفاده شد. در نهایت، نانو جاذب برای پایش ادراری یون های Ni(II) استفاده شد.

در این مطالعه نوع جدیدی از نانو کامپوزیت مغناطیسی با راندمان بالا طراحی و سنتز شده است و از آن برای پایش بیولوژیک و سنجش نمونه های با ماتریس پیچیده استفاده گردید. استفاده از نانوجاذب های مغناطیسی در سنجش و تجزیه نمونه های بیولوژیکی از کاربری های بین رشته ای شیمی تجزیه و علوم بهداشتی بوده و متخصصان را در راستای پایش های محیط کار یاری می دهد. همچنین مسیر جدید تحقیقاتی بین رشته ای را برای محققان فراهم می آورد.

۲. مواد و روش ها

۲-۱. مواد شیمیایی و محلول ها

۲- وینیل پیریدین (2-VP) (۹۷٪)، دی متاکریلات اتیلن گلیکول (EGDMA) (۹۸٪)، ۲،۲-آزو بیس ایزوبوتیرو نیتریل (AIBN) (۹۸٪)، ۳-وینیل تری اتیل سیلان (3-VTES) (۹۷٪)، $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (۹۹٪)، FeCl_3 (۹۷٪)، HCl (۳۷٪)، HNO_3 (۶۵٪)، NaOH (۹۷٪)، هیدروکسید آمونیوم (۲۵٪)، تولوئن (۹۹٪)، اتانول (۹۸٪)، متانول (۹۹/۸٪)، دی متیل سولفوکسید

^۱ Ersoz

^۲ Magnetic Ion Imprinted Polymers

^۳ Fourier transform-infrared spectroscopy

^۴ X-ray diffraction

^۵ Scanning Electron Microscope

^۶ Energy-dispersive X-ray

(DMSO) (۹۹/۷٪) و استون (۹۹/۵٪) که همگی با درجه خلوص آنالیز بوده و از شرکت Merck (Darmstadt, Germany) یا از Fluka (Seelze, Germany) تأمین شده و بدون تصفیه اضافی استفاده شدند. یک محلول از یون‌های Ni(II) به غلظت mg/L ۱۰۰۰ با حل کردن مقدار مناسب Ni(NO₃)₂ در محیطی اسیدی تهیه شد. تمام محلول‌های مایع با آب مقطر ساخته شدند.

۲-۲. تجهیزات و دستگاه‌های تجزیه

طیف‌سنج جذب اتمی شعله‌ای (FAAS^۱) (AA-680 Shimadzu, Kyoto, Japan) با تصحیح‌کننده پس‌زمینه دوتریون و لامپ کاتد نیکل به عنوان منبع تابش با طول موج ۲۳۲ نانومتر برای تعیین یون‌های Ni(II) استفاده شد. اندازه‌گیری‌ها در شعله‌ای از هوا و استیلن انجام گردید. pH محلول‌ها در دمای ۲۵±۱ °C با استفاده از آنالیزور یون دیجیتال WTW متروم ۸۲۷ (Herisau, Switzerland) که به الکتروود شیشه‌ای-کالومل ترکیبی مجهز بود اندازه‌گیری شد. طیف‌سنجی FT-IR بر روی طیف‌سنج Bruker IFS-66 (Bruker Optics, Karlsruhe, Germany) برای سنجش طیف‌های IR استفاده شد. اندازه‌گیری‌های SEM بر روی میکروسکوپ EM 3200 KYKY (Zhongguancun, Beijing, China) انجام شد. سنجش وزنی-حرارتی و تحلیل‌های حرارتی افتراقی (TGA/DTA^۲) بر روی دستگاه Bahr STA-503 (آلمان) انجام شد. الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه پراش سنج Philips-PW 12C (آمستردام، هلند) با تابش Cu K α به دست آمد.

۲-۳. تهیه مواد مرجع و نمونه‌های ادرار

در خصوص نمونه برداری از صنعت، کارگران بخش ذوب فلزات که با فلزات سنگین مواجهه داشته‌اند و بیش از ۲ سال در این شغل سابقه داشتند، انتخاب گردید. نمونه‌ها از کارگران مشغول به کار بودند، جمع‌آوری گردید. نمونه‌های ادرار از کارگران ریخته‌گری که در یکی از صنایع خودروسازی (تهران، ایران) مشغول به کار بودند، جمع‌آوری شد. نمونه‌ها در ظرف‌های استریل جمع‌آوری و قبل از فرآیند استخراج در یخچال (۴ درجه سانتی‌گراد) نگهداری شدند. هضم پودر مواد مرجع معتبر ادرار (Seronorm LOT NO 2525) در یک ظرف واکنش که حاوی ۲ mL HNO₃ (۱٪ v/v) و ۲ mL H₂O₂ (۳۰٪ v/v) بود، انجام شد و به مدت ۳۰ دقیقه در یک حمام اولتراسونیک قرار گرفت. سپس محلول به ۵ میلی‌لیتر با استفاده از آب دیونیزه رقیق شد [۵]. برای تعیین مقدار Ni(II) در نمونه‌های ادرار، ۲۰ mg از جاذب تهیه‌شده وزن شده و در ۲۰ mL ادرار معلق شد. سپس با استفاده از روش افزودن استاندارد (SAM^۳)، غلظت‌های Ni(II) در هر نمونه تحت شرایط بهینه با FAAS تعیین شد. لازم به توضیح است تعیین مقدار نیکل در نمونه‌ها با ۳ تکرار برای هر آنالیز تعیین شد.

۲-۴. سنتز پلیمر مغناطیسی با الگوهای یونی

۲-۴-۱. تهیه نانوذرات Fe₃O₄

نانوذرات Fe₃O₄ با استفاده از روش رسوب‌گذاری شیمیایی همزمان سنتز شدند [۲۴]. ابتدا، ۷/۲ g FeCl₃ و ۷/۸۴ g (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O در ۲۵۰ mL آب دیونیزه حل شدند و سپس به مدت ۱۰ دقیقه با گاز نیتروژن تخلیه‌گاز شدند و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد گرم شدند. بعد از آن، ۲۰ میلی‌لیتر محلول آمونیاک (۲۵٪ w/w) به مخلوط

^۱ Flame Atomic Absorption Spectrophotometer

^۲ Thermogravimetric Analysis/ Differential Thermal Analysis

^۳ Standard Addition Method

واکنش تحت جو نیتروژن و اختلاط (1000 rpm^1) اضافه شد [۲۵]. در طول کل فرآیند، دمای محلول در 80°C نگه داشته شد و گاز نیتروژن به طور مداوم از محلول عبور داده شد. سپس، محصول سیاه با یک آهنربای قوی ($15 \times 12 \text{ cm}$ سانتی متر $\times 5 \text{ cm}$ ، $1/4 \text{ T}$) جمع‌آوری و چندین بار با آب مقطر و اتانول شسته شد. در نتیجه، نانوذرات به مدت ۶ ساعت با پمپ خلاء خشک شد.

۲-۴-۲. عامل دار کردن Fe_3O_4 با وینیل

نانوذرات Fe_3O_4 در واکنش سیلان عامل دار شدند. برای این کار، ۱ گرم از نانوذرات Fe_3O_4 خشک شده در ۵۰ mL DMSO در پخش شد و ۱/۱ mL از 3-VTES به محلول اضافه شد و مخلوط به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. از یک آهنربای قوی جدا کردن فاز جامد از حلال استفاده شد و سپس سه بار با ۵۰ mL استون شسته شد تا هر گونه ناخالصی حذف شود. بعد از آن، در دمای اتاق خشک شد.

۳-۴-۲. آماده‌سازی نانو جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{IIP}$

برای سنتز پلیمر قالب یونی Ni(II) از طریق یک فرآیند پلیمریزاسیون استاندارد، یک راکتور شیشه‌ای دو دهانه‌ای متصل به یک کندانسور، همزن مغناطیسی و ورودی گاز برای حفظ جو نیتروژن نصب شد. در مرحله اول، ۰/۵ mM از $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (یون الگو) در ۲۵ mL متانول در یک بالن شیشه‌ای ۲۵۰ mL حل شد. در مرحله دوم، ۲ mM از 2-VP (به عنوان لیگاند و مونومر عاملی) به آرامی به بالن شیشه‌ای اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۶۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. سپس، در مرحله سوم، ۰/۵ گرم از Fe_3O_4 وینیل‌دار در ۷۵ mL متانول پخش شده و به بالن شیشه‌ای اضافه شد. بعد از آن، ۸۰ mg AIBN (به عنوان آغازگر واکنش پلیمریزاسیون) و ۰/۵ mL EGDMA به عنوان اتصال دهنده های عرضی اضافه شدند. اکسیژن مخلوط واکنش با عبور گاز N_2 به مدت ۱۰ دقیقه از مخلوط واکنش حذف شد. پلیمریزاسیون در یک حمام روغن در دمای 70°C به مدت ۴۸ ساعت تحت دمش گاز نیتروژن انجام شد. به منظور پاکسازی جاذب پلیمر نانو سنتز شده از متانول استفاده شد تا مواد اضافی واکنش نداده شسته شوند و سپس جاذب با محلول 1 mol/L HCl شسته شد تا Ni(II) به طور کامل حذف شود. به همین ترتیب، پلیمر غیرقالب یونی (NIP) نیز در غیاب یون‌های Ni(II) سنتز شد. هنگامی که یون الگو خارج شد برای اطمینان از فرآیند پاکسازی، از FAAS استفاده شد. به این منظور ۰/۵ g از جاذب توسط محلول پیرنا ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) حل شد و غلظت یون‌های Ni(II) با استفاده از FAAS اندازه‌گیری شد.

محلول پیرنا از H_2SO_4 غلیظ و محلول ۳۰٪ H_2O_2 (۳:۱ حجمی) ساخته شد و شبکه پلیمری و همچنین نانوذرات Fe_3O_4 را حل کرده و یون‌های فلزی را در محلول آزاد می‌کند که می‌توان آن‌ها را با FAAS تعیین کرد [۲۶]. تشکیل این IIP توسط آنالیز FT-IR، TG/DTA، XRD، EDX و SEM تأیید شد.

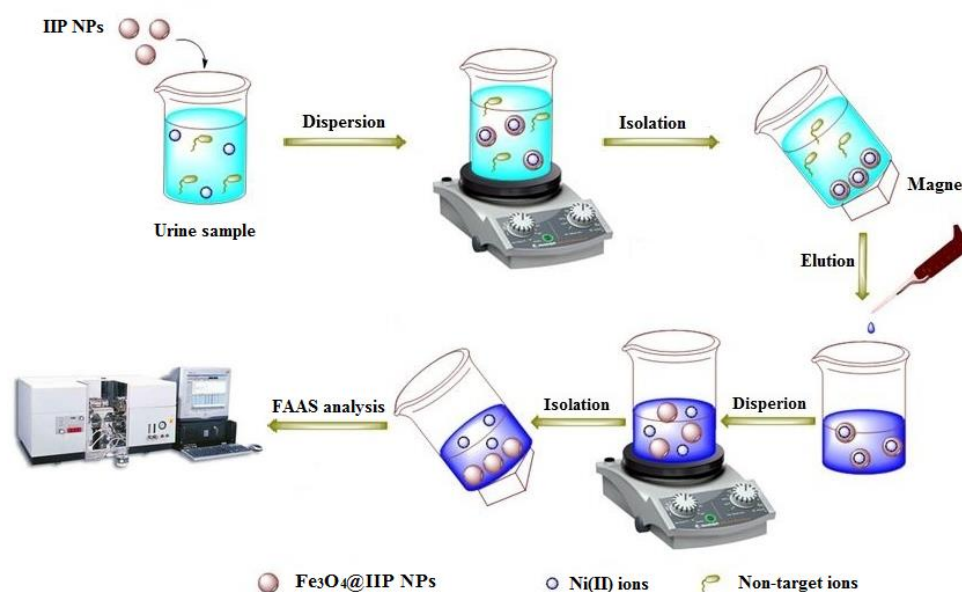
۴-۴-۲. مرحله جذب و شستشو

تمام آزمایش‌های جذب سطحی با استفاده از روش ناپیوسته^۲ انجام شد. به این منظور، ۵۰ mL از محلول آبی نمونه (۰/۳ mg/L) از یون‌های Ni(II) به ظرف منتقل شده و pH با بافر $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ بر روی ۸ تنظیم شد. سپس، ۷ mg از MIIP به محلول

^۱ Round per Minutue

^۲ Batch

اضافه شد و مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه با دور همزن ۱۰۰۰ RPM بهم زده شد. پس از آن، جاذب مغناطیسی نانو با استفاده از آهنربای قوی از محلول جدا شده و با ۳/۸ mL با اسید کلریدریک ۰/۹ M برای شستشوی یون‌های Ni(II) از نانوذرات Fe₃O₄@IIP شسته شد. در نهایت، نانوجاذب با استفاده از آهنربا از محلول جدا شده و یون‌های فلزی شسته‌شده توسط FAAS تعیین شدند (شکل ۱).



شکل ۱- شماتیک فرآیند پیش تغلیط و استخراج یون نیکل (II) از نمونه‌های ادرار

Fig.1. A schematic diagram of procedure for pre-concentration and extraction of Ni(II) ions in urine sample

۳. نتایج و بحث

۳-۱. شناسایی و تأیید ساختار پلیمر سنتز شده

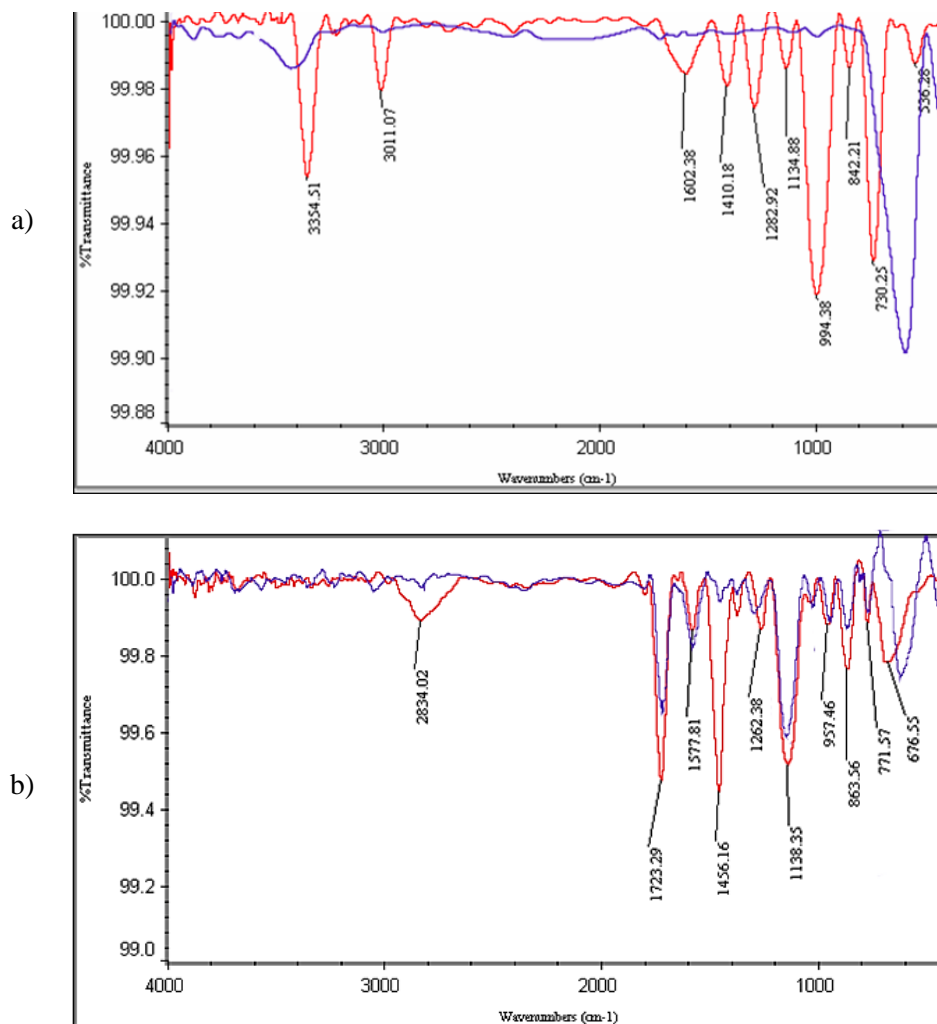
سنتز نانوذرات Fe₃O₄@IIP توسط طیف‌سنجی FT-IR، TGA/DTA، XRD با زاویه بالا، SEM و آنالیز EDX تأیید شد.

۳-۱-۱. طیف‌سنجی FT-IR

طیف‌های IR نانوذرات Fe₃O₄@VTES، Fe₃O₄، پلیمر علامت‌گذاری شده با یون و پلیمر شسته‌شده (IIP) با استفاده از روش قرص KBr مورد بررسی قرار گرفت. نتایج FT-IR نشان داد که قله‌های جذب در عدد موجی ۵۸۴ cm⁻¹ مربوط به پیوند Fe-O و ۳۴۳۵ cm⁻¹ به O-H ارتباط دارد که همین مسئله نشان دهنده سنتز مطلوب نانوذرات Fe₃O₄ می‌باشد. از سوی دیگر، قله‌های مشاهده شده در ۱۶۰۲ cm⁻¹ (C=C)، ۳۰۱۱ cm⁻¹ (C-H مربوط به گروه وینیل)، ۱۰۳۱ cm⁻¹ (O-Si-O) و ۱۲۸۲ cm⁻¹ (O-Si-C) در طیف Fe₃O₄@VTES نشان‌دهنده اصلاح موفق Fe₃O₄ با ماده سیلان است (شکل ۲- a، b).

در طیف‌سنجی IR از IIP بدون شستشوی یون الگو، جذب‌ها به دلیل وجود باندهای C=O (۱۷۱۸ cm⁻¹) و C-O (۱۲۸۸ cm⁻¹) از EGDMA، C-N (۱۱۴۳ cm⁻¹)، C=N (۱۵۷۵ cm⁻¹) از 2-VP و باندهای C-H (۷۶۳ و ۲۸۰۸) مشاهده شدند. باند در

1575 cm^{-1} در IIP بدون شستشو به 1577 cm^{-1} در IIP شسته شده منتقل شد. این مقدار کاهش در فرکانس‌های باند نشان می‌دهد که یون‌های Ni(II) با جفت‌های الکترون غیر پیوندی نیتروژن گروه‌های C=N در 2-VP هماهنگ شده‌اند و در نتیجه، حضور یون‌های Ni(II) را در IIP بدون شستشو ثابت می‌کند. بنابراین، تطابق خوبی در مقایسه فرکانس‌های باند بین IIP شسته شده و NIP به دست آمد که به این معنی است که تفاوت معنی‌داری در فرکانس‌های باند مشاهده نشد (شکل ۲- c, d).



شکل ۲- طیف FT-IR مربوط به (a) Fe₃O₄ (رنگ آبی) نانوذرات Fe₃O₄@VTES (رنگ قرمز) (b) پلیمر قالب یونی شسته نشده (رنگ آبی) پلیمر قالب یونی نانو شسته شده (رنگ قرمز).

Fig. 2. The FT-IR spectra of (a) Fe₃O₄ (blue) Fe₃O₄@VTES NPs (red), (b) unleached (blue) and leached ion imprinted polymer NPs (red).

۳-۱-۲. پراش پرتو ایکس

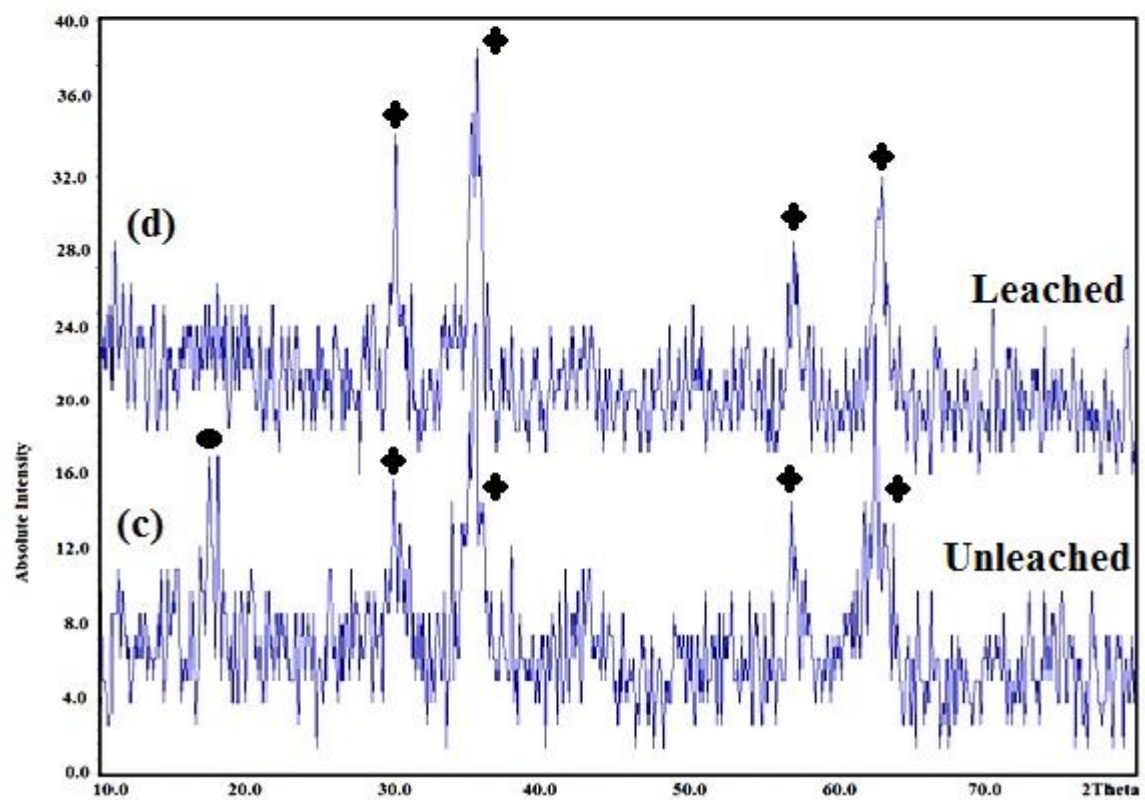
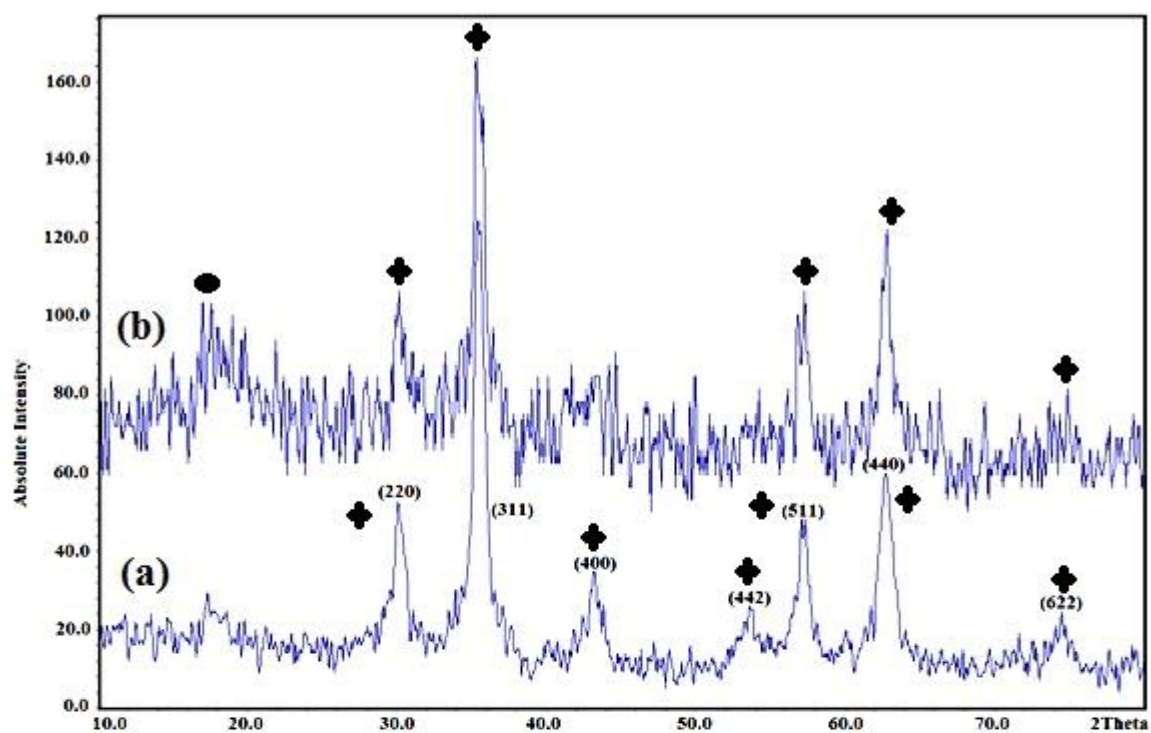
ساختارهای Fe₃O₄، Fe₃O₄@VTES و Fe₃O₄@IIP NPs با استفاده از روش پراش پرتو ایکس تحلیل شد و نتایج در شکل ۳ نمایش داده شده است. مشاهده پیک‌های پراشی در (۲θ) °۵۷/۲، °۴۳/۱، °۳۵/۴، °۲۹/۹ و °۶۲/۸ مربوط به ساختار اسپینلی Fe₃O₄ است. در نمونه Fe₃O₄@VTES وجود پیک در ۱۷/۸ مربوط به حضور VTES در ساختار است. همچنین مشاهده پیک‌های پراشی در (۲θ) °۵۷/۲، °۳۵/۴، °۲۹/۹ و °۶۲/۸ که در طیف های Fe₃O₄@VTES و Fe₃O₄@IIP NPs شسته شده

و شسته نشده مشهود است، مربوط به ساختار اسپینلی Fe_3O_4 است و نشان می دهد که ساختار Fe_3O_4 پس از نشست پلیمر بر روی آن حفظ شده است. لازم به توضیح است که پلیمرها دارای ساختار کریستالی نبوده و به همین دلیل پیکی اضافی پس از فرآیند پلیمریزاسیون مشاهده نمی شود.

همان طور که از الگوی پرتو ایکس مشخص است، تمام قله های پراش $Fe_3O_4@VTES$ و $Fe_3O_4@IIP$ نشان می دهند که ساختار Fe_3O_4 حتی بعد از تغییر با VTES و مرحله پلیمریزاسیون به خوبی حفظ شده است. با این حال، تغییر در Fe_3O_4 منجر به از دست رفتن نظم بلوری شد، که این موضوع با کاهش معنی دار در شدت های پراش برای الگوهای XRD $Fe_3O_4@VTES$ و $Fe_3O_4@IIP$ (شکل ۳، b، c و d) مشخص شده است. اندازه متوسط بلور Fe_3O_4 ، $Fe_3O_4@VTES$ و $Fe_3O_4@IIP$ NPs از الگوهای XRD مربوطه با استفاده از فرمول شیرر محاسبه شد:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{معادله ۱}$$

که در آن D اندازه متوسط بلور، λ طول موج پرتو ایکس، β عرض کامل در نیمه حداکثر (FWHM) و θ زاویه پراش است. در اینجا $k=0.9$ برای شکل گرد است. بنابراین اندازه بلورهای Fe_3O_4 ، $Fe_3O_4@VTES$ و $Fe_3O_4@IIP$ NPs از الگوهای XRD محاسبه شده و مقادیر به ترتیب ۶/۵، ۱۰ و ۲۰ بدست آمد.



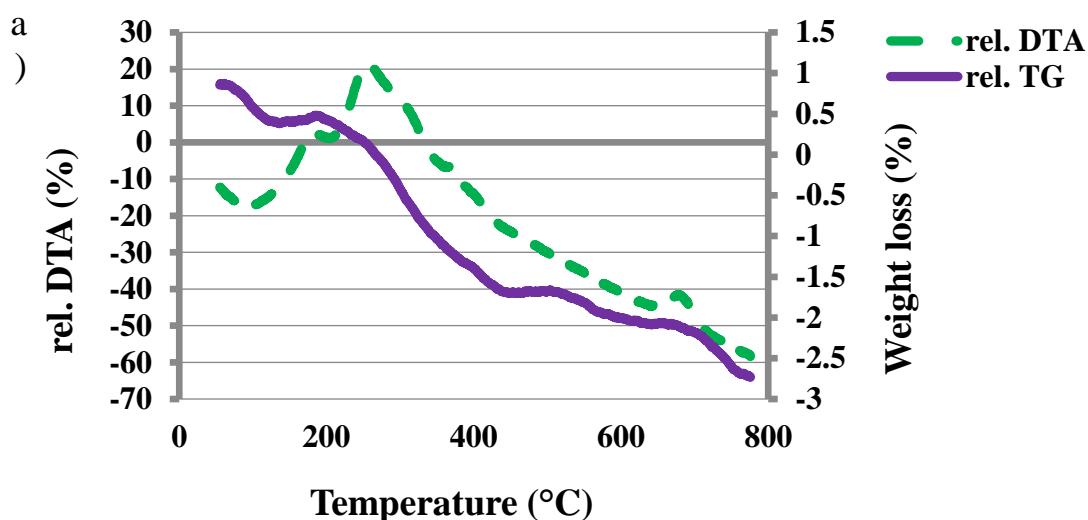
شکل ۳- الگوی پراش پرتو X با زاویه بالا برای (a) Fe_3O_4 (b) نانوذرات $Fe_3O_4@VTES$ (c) پلیمر قالب یونی شسته نشده (d) پلیمر قالب یونی نانو شسته شده؛ Fe_3O_4 ، $VTES$ [۲۷].

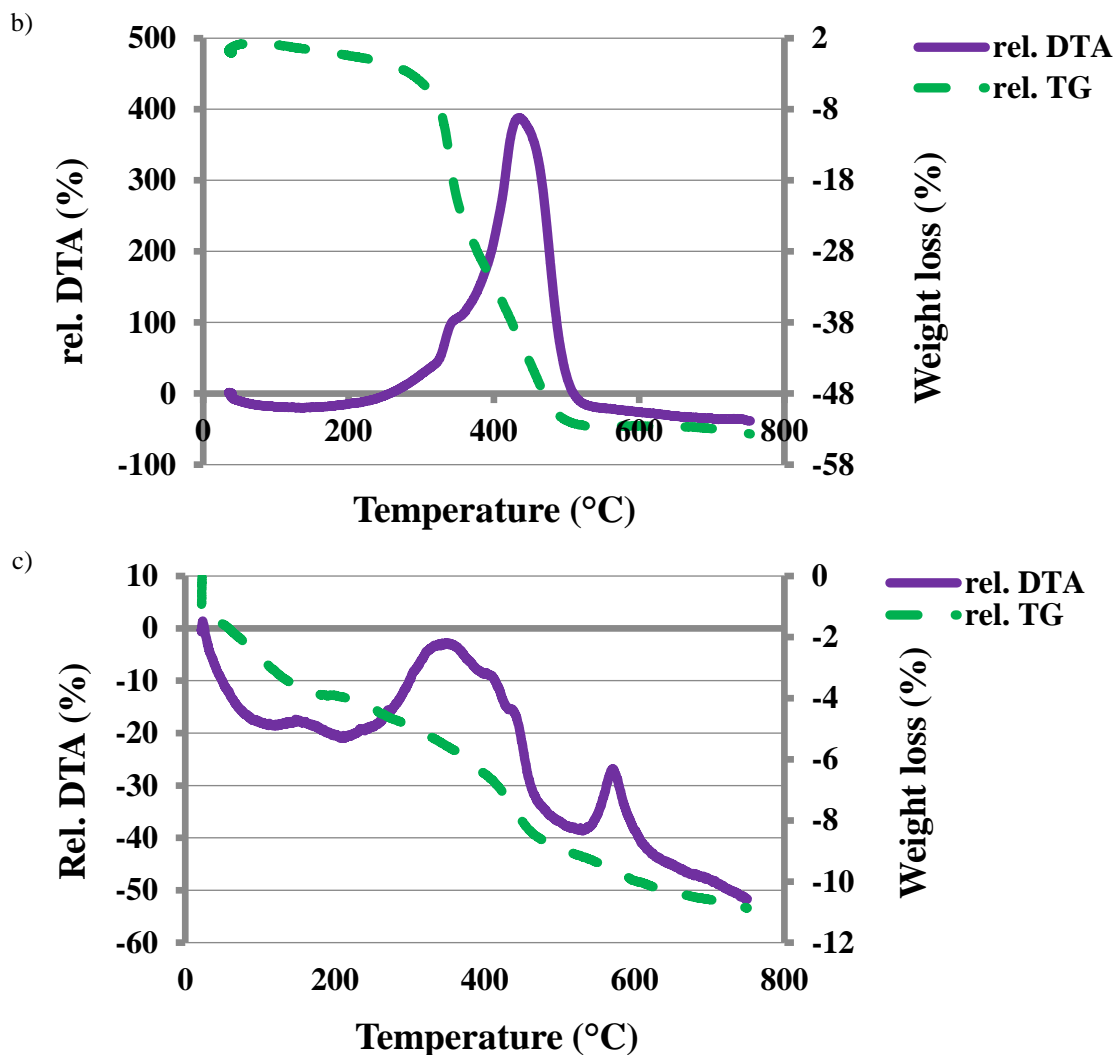
Fig. 3. The High-angle X-ray diffraction pattern of (a) Fe_3O_4 NPs, (b) $Fe_3O_4@VTES$ NPs, (c) unleached and (d) leached ion imprinted polymer NPs.

۳-۱-۳. آنالیز وزنی حرارتی

ثبات حرارتی نانوذرات پلیمری (که با حلال بهینه استخراج شسته شده‌اند تا یون‌های هدف را حذف کنند) با استفاده از آنالیز وزنی حرارتی مورد ارزیابی قرار گرفت. به همین ترتیب، ثبات حرارتی نانوذرات پلیمری که شسته نشده‌اند، جایی که یون‌های هدف در پلیمر قالب یونی سنتز شده بدون شستن با حلال بهینه استخراج جذب سطحی شده‌اند، نیز با استفاده از همان روش ارزیابی گردید.

شکل ۴ روندهای آنالیز وزنی حرارتی (TG) و آنالیز حرارتی تفاضلی (DTA) را برای (الف) $Fe_3O_4@VTES$ ، (ب) پلیمر قالب یونی شسته شده و (ج) پلیمر قالب یونی شسته نشده نشان می‌دهد. منحنی TG نانوذرات $Fe_3O_4@VTES$ نشان می‌دهد که جذب حدود ۲/۵٪ از وزن خود را هنگام گرم شدن به ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد از دست می‌دهد که می‌توان آن را به تجزیه VTES نسبت داد. نمودارهای DTA برای پلیمر قالب یونی Ni(II) نشان دادند که قله‌های گرمازا در ۳۱۲ و ۴۳۵ برای نمونه‌های شسته شده و در ۳۵۵ و ۵۱۰ برای نمونه‌های شسته نشده وجود دارد. این رویدادها ثبات حرارتی بالاتر پلیمر شسته نشده در مقایسه با پلیمر شسته شده را تأیید می‌کند، که ناشی از وجود یون‌های Ni(II) در پلیمر شسته نشده و همچنین پیوند قوی آن با 2-VP در شبکه پلیمری است.



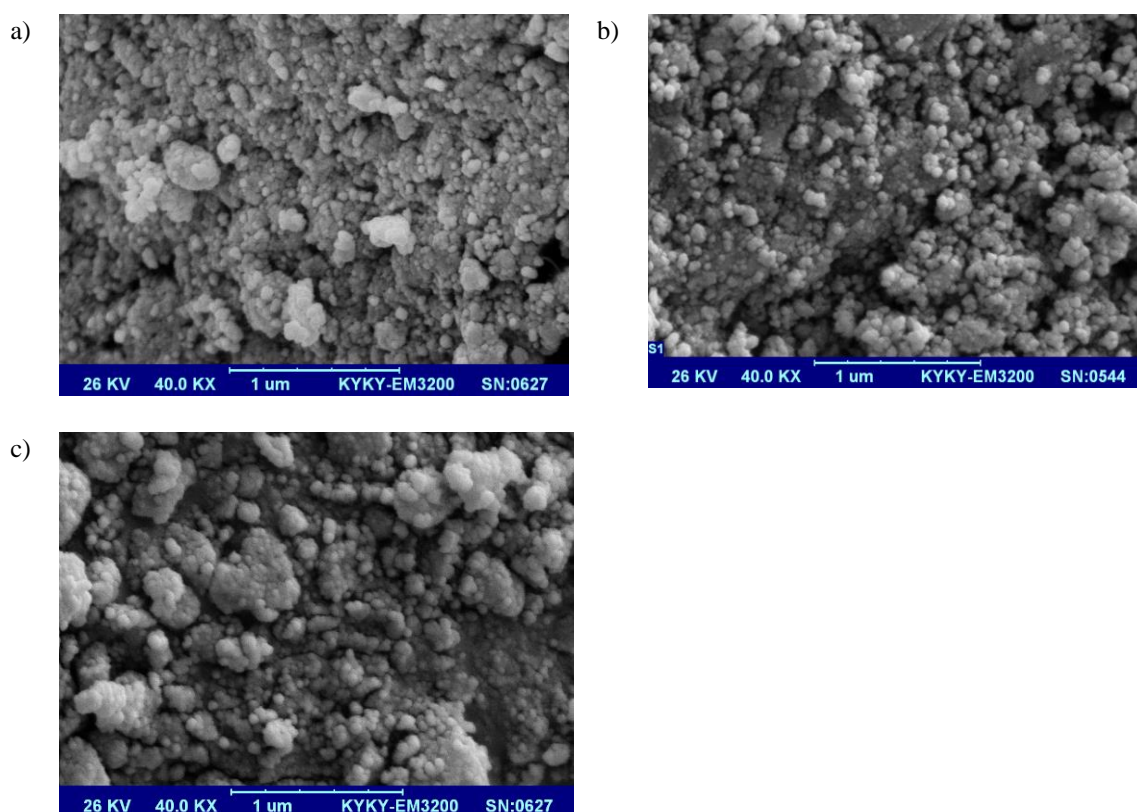


شکل ۴- آنالیز وزنی-حرارتی (TG/DTA) برای (a) نانوذرات $Fe_3O_4@VTES$ (b) پلیمر قالب یونی نانو شسته نشده (c) پلیمر قالب یونی نانو شسته شده

Fig. 4. Thermogravimetric Analysis/Differential Thermal Analysis (TGA/DTA) results for (a) $Fe_3O_4@VTES$ nano particles, (b) leached and (c) unleached ion imprinted polymer nano particles.

همانطور که در نمودارهای TG برای ذرات قالب یونی نشان داده شده، کاهش وزن برای پلیمر بدون شستشو حدود ۱۰/۵٪ بود و این مقدار کاهش وزن به وجود یون‌های Ni(II) در نانوذرات پلیمر مربوط می‌شود. در حالی که کاهش وزن برای پلیمر قالب یونی که شسته شده است، تا ۵۴/۵٪ می‌رسد و این به دلیل عدم وجود یون‌های Ni(II) در پلیمر است. تفاوت ۴۴٪ بین پلیمر شسته و نشده به وجود یون‌های Ni(II) در شبکه پلیمر بدون شستشو مربوط می‌شود. این مشاهدات نشان می‌دهد که ساخت پلیمر قالب یونی با Ni و شستشوی یون‌های Ni(II) از پلیمر با موفقیت انجام شده است.

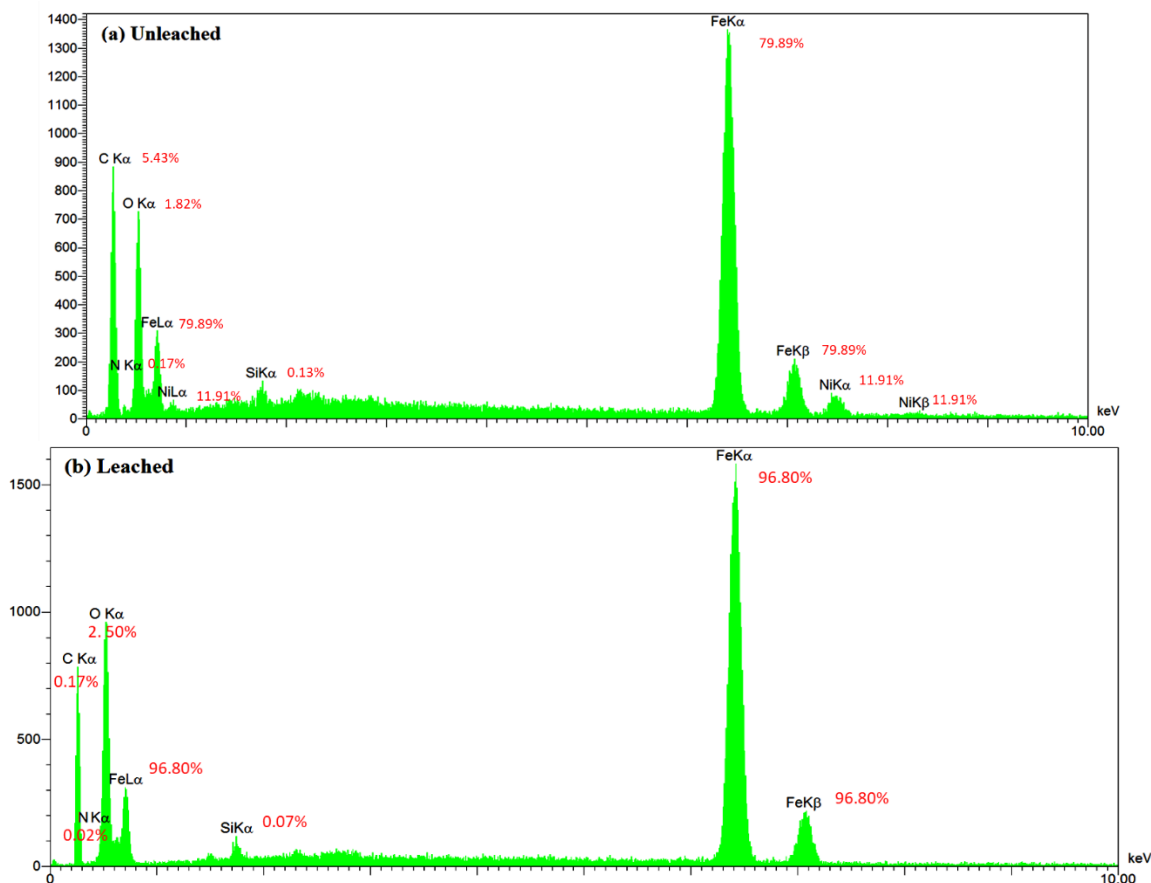
برای شناسایی ساختار سطحی Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@VTES$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@IIP$ نانوذرات، از روش میکروسکوپ الکترونی (SEM) استفاده شد. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده، ساختار کروی نانوذرات Fe_3O_4 پس از اصلاح با VTES و مرحله پلیمریزاسیون تقریباً حفظ شده است. تحلیل سطح نشان داد که نانوذرات دارای قطر حدود ۴۵، ۶۰ و ۷۰ nm برای $\text{Fe}_3\text{O}_4@VTES$ ، Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@IIP$ به ترتیب هستند. اندازه ذره در آزمون SEM از تخمین XRD بزرگتر بود و این به دلیل حساسیت کمتر آزمون SEM به نسبت XRD برای سنجش اندازه های ذرات نانو می باشد.



شکل ۵- نتایج عکس برداری توسط میکروسکوپ الکترونی برای (a) نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@VTES$ (b) پلیمر قالب یونی نانو شسته نشده (c) پلیمر قالب یونی نانو شسته شده [۲۷]

Fig. 5. Scanning electron microscopy images of (a) Fe_3O_4 NPs, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@VTES$ NPs and (c) ion imprinted polymer NPs.

شکل ۶ آنالیز طیف سنجی اشعه ایکس پراش انرژی (EDX) را برای پلیمرهای آغشته نشده و آغشته شده به یون های قالب گیری نشان می دهد. قله نیکل در طیف پلیمر آغشته شده مشاهده نشد که این موضوع تأیید می کند که یون های Ni(II) به طور کامل از شبکه پلیمر خارج شده اند. علاوه بر این، قله های مربوط به اتم های C، N، O، Si و Fe در طیف EDX پلیمرهای آغشته نشده و آغشته شده مشاهده شد که نشان دهنده سنتز موفقیت آمیز پلیمر است.



شکل ۶- طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) برای (a) پلیمر قالب یونی نانو شسته نشده (b) پلیمر قالب یونی نانو شسته شده (اعداد نوشته شده در کنار پیک ها نشان دهنده درصد عناصر بر حسب درصد می باشد)

Fig. 6. EDX spectrum of (a) unleached and (c) leached ion imprinted polymer NPs (values beside peaks represent the portion of each element in percent)

۲-۳. بهینه‌سازی روش پیش تغلیظ

طراحی باکس-بنکن (BBD^۱) برای بهینه‌سازی پارامترهای مهم مؤثر بر جداسازی/ پیش تغلیظ یون‌های Ni(II) با انجام حداقل آزمایشات ممکن استفاده شد.

۱-۲-۳. مرحله جذب سطحی

پارامترهای مؤثر انتخاب شده برای بهینه‌سازی شامل عوامل جذب سطحی مانند pH محلول، مقدار نانو جاذب پلیمر مغناطیسی قالب‌گیری شده و زمان جذب سطحی بود، در حالی که سایر عوامل ثابت نگه داشته شدند و یک BBD برای بهینه‌سازی سه

^۱ Box Behnken Design

عامل اعمال شد. این طراحی برای بررسی سطح پاسخ درجه دوم و ساخت مدل چندجمله‌ای درجه دوم مناسب است که می‌توان آن را به صورت معادله زیر بیان کرد:

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 \quad \text{معادله ۲}$$

که در آن y پاسخ، β_0 یک عدد ثابت و β_1 - β_{33} ضرایب رگرسیون هستند. تعداد نقاط تجربی (N) می‌تواند با عبارت زیر تعریف شود:

$$N = 2K(K - 1) + C_0 \quad \text{معادله ۳}$$

که در آن K تعداد پارامترها و C_0 تعداد نقاط مرکزی است. در این مرحله K و C_0 به ترتیب بر روی ۳ و ۵ تنظیم شدند و بنابراین ۱۷ آزمایش باید انجام می‌شد. سطوح مطالعه شده عوامل در جدول ۱ لیست شده‌اند. همچنین نتایج مربوط به آزمایش‌های مرحله جذب که در مدل‌سازی باکس-بنکن طراحی شده نیز در جدول ۲ نمایش داده شده است. داده‌های تجربی تطابق خوبی با معادلات چندجمله‌ای درجه دوم نشان دادند. ضرایب تعیین، بیشتر از ۰/۹۵ بود که از نظر آماری در سطوح $p < 0.05$ قابل قبول است. نمودار پارتو اثرات اصلی و تعامل در شکل γ -a نشان داده شده است.

جدول ۱- متغیرهای آزمایش‌ها و ترازهای طراحی باکس-بنکن (BBD) در مرحله جذب سطحی و شستشو

Table 1. Experimental variables and levels of the Box-Behnken design (BBD) in sorption and elution steps.

		Level		
		Lower	Central	Upper
Uptake step	A: pH	5.0	6.5	8.0
	B: Sorption time (min)	5.0	10.0	15.0
	C: Sorbent amount (mg)	3.0	6.5	10.0
Elution step	A: Eluent concentration (mol L^{-1})	0.1	0.8	1.5
	B: Eluent volume (mL)	2.0	3.5	5.0
	C: Elution time (min)	2.0	4.5	7.0

جدول ۲- آزمایش‌های طراحی شده جهت بهینه‌سازی مرحله جذب توسط BBD

Table 2. Experiments designed to optimize the uptake step by BBD

BLOCK	pH	Sorption time (min)	Sorbent amount (mg)	Sorption%
1	6.5	5	10	50
2	6.5	10	6.5	80
3	5	15	6.5	45
4	8	10	10	95
5	6.5	15	10	60
6	6.5	10	6.5	79
7	6.5	10	6.5	78
8	5	5	6.5	40
9	5	10	10	55
10	5	10	3	50
11	6.5	5	3	50
12	8	15	6.5	85
13	8	5	6.5	83
14	6.5	10	6.5	82
15	8	10	3	85
16	6.5	15	3	55
17	6.5	10	6.5	81

اثر استاندارد برای محاسبه آماره t^1 برای هر اثر برآورد شد (شکل ۷). خط عمودی در نمودار نشان‌دهنده اثرات معنادار از نظر آماری است. نمودار میله‌ای که از خط فراتر می‌رود، به اثراتی اشاره دارد که در سطح اطمینان ۹۵٪ از نظر آماری معنادار هستند [۲۸]. علاوه بر این، علامت مثبت یا منفی (که به پاسخ رنگی یا بی‌رنگ مربوط می‌شود) می‌تواند به ترتیب کارایی استخراج را افزایش یا کاهش دهد، در حالی که از پایین‌ترین تا بالاترین سطح تعیین‌شده برای عامل خاص افزایش می‌یابد. نتایج نشان داد که pH محلول اثر اصلی را در مرحله استخراج دارد. بهترین pH برای جذب سطحی Ni(II) برابر با ۸ بود. جذب سطحی Ni(II) با افزایش pH بهبود می‌یابد. در محلول‌های اسیدی، جذب سطحی بسیار کم است. این مشاهده به دلیل پروتونه شدن سایت‌های فعال پلیمر است. با افزایش pH، پروتونه شدن لیگاند کاهش می‌یابد و شرایط برای تشکیل کمپلکس و جذب سطحی یون‌های Ni(II) به جاذب بهبود می‌یابد. بنابراین، pH = ۸ به عنوان بهترین pH در آزمایشات بعدی انتخاب شد. از سوی دیگر، زمان جذب سطحی و مقدار نانو جاذب MIIP هر دو اثر مثبت و معناداری بر کارایی استخراج نشان دادند. جدول ۳، نتایج آنالیز واریانس مدل در خصوص متغیرهای مختلف را نشان می‌دهد. در جدول ANOVA^۲ مقادیر "p-value Prob> F" کمتر از ۰/۰۵ بیان‌گر عبارت‌های مهم مدل می‌باشند، بنابراین با توجه به اعداد به دست آمده مشخص است که هر دو پارامتر pH و زمان جذب تاثیر

¹ t-statistic

^۲ Analysis of Variance

مهمی روی مدل و در نتیجه استخراج دارند. هم چنین مقدار عدم تطبیق (LOF^1) که نشان دهنده تصادفی بودن مدل به خاطر نویز است، معنی دار نیست (۰/۱۱۹۴)، یعنی مدل اثبات شده و نتایج مدل منطقی هستند. اثر معنادار توان دوم پارامترهای مورد بررسی نشان دهنده این موضوع است که داده های تجربی با مدل چند جمله ای درجه دو در تطابق هستند. به عبارت دیگر بهترین مدل برای توصیف داده ها مدل چند جمله ای درجه دو است و ارتباط غیر خطی وجود دارد.

جدول ۳- آنالیز واریانس (ANOVA) مدل بهینه سازی جذب

Table 3. Analysis of Variance (ANOVA) of the uptake optimization model

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value*
A: pH	3120.5	1	3120.5	1248.20	<0.0001
B: Uptake time (min)	60.5	1	60.5	24.20	0.0079
C: Sorbent amount (mg)	50.0	1	50.0	20.00	0.0111
AA	0.592105	1	0.592105	0.24	0.6520
AB	2.25	1	2.25	0.90	0.3965
AC	6.25	1	6.25	2.5	0.1890
BB	1234.8	1	1234.8	493.92	<0.0001
BC	6.25	1	6.25	2.5	0.1890
CC	350.592	1	350.592	140.24	0.0003
Lack-of-fit	28.5	3	9.5	3.80	0.1149
Pure error	10.0	4	2.5		
Total (corr.)	4948.47	16			

*P<0.05 considered as significant

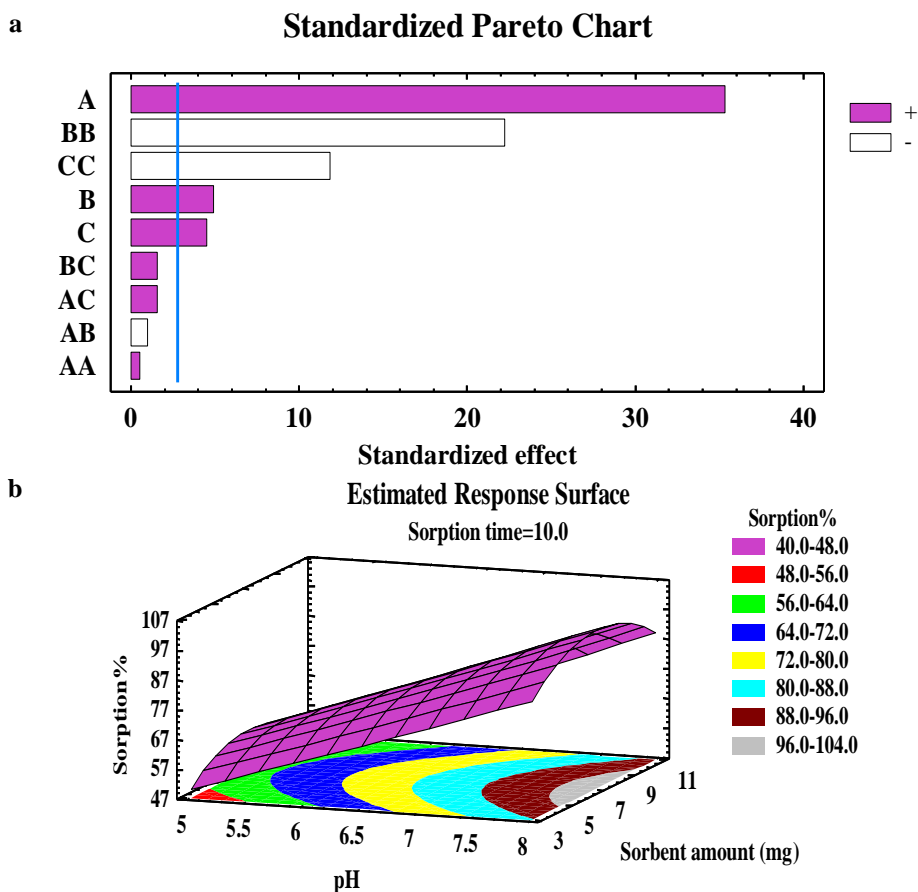
روش شناسی سطح پاسخ (RSM^2) و نمودار کانتور دو بعدی در شکل ۷-b اثرات همزمان دو عامل بر کارایی استخراج را نشان می دهد. در اینجا، درصد جذب سطحی با افزایش مقدار جاذب تا ۷ میلی گرم و زمان جذب سطحی تا ۱۰ دقیقه افزایش می یابد. بر اساس نتایج کلی مطالعه بهینه سازی؛ pH برابر ۸، زمان جذب سطحی ۱۰ دقیقه و مقدار نانو جاذب MIIP برابر ۷ mg برای مرحله جذب سطحی انتخاب شدند. با تنظیم pH در مقدار مناسب بیشتر یونها جذب جاذب می شوند. با افزایش pH تا مقدار ۸ جذب نیکل افزایش می یابد. در محیط اسیدی و pH های پایین، گروه های پیریدینی (هترواتم نیتروژن) پروتونه شده و در نتیجه یون های نیکل با بار مثبت را دفع می کنند. با افزایش pH میزان پروتونه شدن کاهش یافته و در نتیجه یون های نیکل با جفت الکترون های ناپیوندی نیتروژن می توانند کوئوردینه شوند و پیوند برقرار کنند. دلیل کاهش میزان جذب پس از ۸ = pH افزایش غلظت یون های هیدروکسید بوده که سبب تشکیل رسوب نیکل هیدروکسید می شود و در نتیجه یک فرآیند رقابتی بوجود می آید. زمان جذب اثر با اهمیت کمتری بر فرآیند استخراج ندارد که این موضوع به دلیل نانو ساختار بودن جاذب و سینتیک جذب سریع آنالیت ها به دلیل مسیر نفوذ کوتاه در نانو جاذب ها می باشد. دلیل کاهش میزان جذب پس از زمان بهینه و در زمان های بیشتر ممکن است فرآیند واجذب خودبخودی یون های نیکل از سایت های فعال جاذب باشد. افزون بر این میزان جاذب هم پارامتر با اهمیت اثر کمتری است.

¹ Lack of fit

² Response Surface Methodology

در نهایت معادله‌ی زیر که بیان‌گر مدل ریاضی به‌دست آمده از BBD می‌باشد و تطابق^۱ ($R^2 = ۹۹\%$) بسیار خوبی با نتایج تجربی نشان می‌دهد، به دست آمد.

$$\text{Sorption\%} = -100.454 + 10.4524 \cdot \text{pH} + 14.4357 \cdot \text{Sorption time} + 8.13605 \cdot \text{Sorbent amount} + 0.166667 \cdot \text{pH}^2 - 0.1 \cdot \text{pH} \cdot \text{Sorption time} + 0.238095 \cdot \text{pH} \cdot \text{Sorbent amount} - 0.685 \cdot \text{Sorption time}^2 + 0.0714286 \cdot \text{Sorption time} \cdot \text{Sorbent amount} - 0.744898 \cdot \text{Sorbent amount}^2$$



شکل ۷- (a) نمودار پارتو از اثرات اصلی در BBD (مرحله جذب سطحی). AA، BB و CC به ترتیب اثرات درجه دوم pH، زمان جذب سطحی و مقدار جاذب هستند. AB، AC و BC به ترتیب اثرات متقابل بین pH و زمان جذب سطحی؛ pH و مقدار جاذب؛ زمان جذب سطحی و مقدار جاذب می باشند. (b) سطح پاسخ تخمینی و نمودار کانتور دو بعدی pH و مقدار جاذب.

Fig. 7. (a) Pareto chart of the main effects in the BBD (uptake step). AA, BB and CC are the quadratic effects of the pH, sorption time and sorbent amount, respectively. AB, AC and BC are the interaction effects between pH and sorption time; pH and sorbent amount and sorption time and sorbent amount, respectively. (b) The estimated response surface and two-dimensional contour plot of pH and sorbent amount.

۳-۲-۲. انتخاب حلال شستشو

پس از جذب سطحی، آنالیت باید با استفاده از یک حلال شستشوی مناسب از جاذب جدا شود قبل از آنالیز FAAS شستشوی یون‌های Ni(II) از MIIP با استفاده از HCl، HNO₃ و H₂SO₄ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که HCl می‌تواند یون‌های هدف را به‌طور مؤثرتری از جاذب شستشو دهد. محلول‌های اسیدی با پروتونه کردن هترواتم‌های جاذب، سبب وا جذب یون‌های نیکل جذب شده می‌گردند. دلیل اثر بهتر HCl نسبت به دو اسید دیگر ممکن است کوئوردینه شدن بهتر نیکل با یون کلرید در مقایسه با یون‌های سولفات و نیترات حاصل از سولفوریک اسید و نیتریک اسید باشد. بنابراین، به‌عنوان حلال شستشو برای مطالعات بیشتر انتخاب شد.

جدول ۴- آزمایش‌های طراحی شده جهت بهینه‌سازی مرحله شستشو توسط BBD

Table 4. Experiments designed to optimize the elution step by BBD

BLOCK	Eleunt concentration (M)	Eluent volume (mL)	Elution time (min)	Recovery%
1	0.8	3.5	4.5	99
2	0.8	3.5	4.5	97
3	0.8	3.5	4.5	98
4	1.5	5	4.5	70
5	0.1	5	4.5	60
6	0.8	2	7	75
7	0.8	5	7	80
8	0.8	5	2	82
9	0.8	3.5	4.5	96
10	0.1	3.5	7	59
11	1.5	3.5	7	69
12	0.8	3.5	4.5	100
13	1.5	2	4.5	65
14	0.1	3.5	2	50
15	0.8	2	2	67
16	1.5	3.5	2	61
17	0.1	2	4.5	55

جدول ۵- آنالیز واریانس (ANOVA) مدل بهینه سازی شستشو

Table 5. Analysis of Variance (ANOVA) of the elusion optimization model

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value*
A: Eluent concentration	210.125	1	210.125	84.05	0.0008
B: Eluent volume	112.5	1	112.5	45.00	0.0026
C: Elution time	66.125	1	66.125	26.45	0.0068
AA	2819.01	1	2819.01	1127.61	<0.0001
AB	0.0	1	0.0	0.00	1.0000
AC	0.25	1	0.25	0.10	0.7676
BB	390.066	1	390.066	156.03	0.0002
BC	25.0	1	25.0	10.00	0.0341
CC	644.803	1	644.803	257.92	0.0001
Lack-of-fit	27.75	3	9.25	3.70	0.1193
Pure error	10.0	4	2.5		
Total (corr.)	4652.24	16			

*P<0.05 considered as significant

۳-۲-۳. مرحله شستشو

اثر سه عامل (غلظت حلال (mol/L)، حجم حلال (mL) و زمان شستشو (min)) در مرحله شستشو با استفاده از BBD بررسی شد. تعداد آزمایش‌ها به‌طور مشابه مرحله جذب سطحی محاسبه شد (جدول ۴). R^2 و R^2 تنظیم‌شده (با مقادیر ۰/۹۹۱۹ و ۰/۹۸۱۵، به ترتیب) همبستگی خوبی بین نتایج تجربی و نظری را نشان می‌دهند. علاوه بر این، داده‌های به‌دست‌آمده با تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) ارزیابی شدند و نمودار پارتو تولید شده از اثرات اصلی و تعامل در شکل ۸-a نشان داده شده است. بر اساس BBD، تمام پارامترهای انتخاب شده اثر مثبت و معناداری بر بازیابی یون‌های Ni(II) داشتند. در جدول ۵ مربوط به ANOVA مقادیر "p-value Prob> F" کمتر از ۰/۰۵ بیان‌گر عبارات‌های مهم مدل می‌باشند، بنابراین با توجه به اعداد به دست آمده مشخص است که هر سه پارامتر تاثیر مهمی روی مدل و در نتیجه فرآیند شویش دارند و بیشترین اثر مربوط به غلظت حلال شوینده است. آزمون عدم تناسب^۱ (LOF) برای تعیین اینکه آیا مدل انتخاب شده برای توصیف داده‌های مشاهده شده مناسب است یا اینکه باید از یک مدل پیچیده‌تر استفاده شود، طراحی شده است. ارزیابی با سنجش واریانس باقی‌مانده‌ها از مدل فعلی نسبت به واریانس مشاهده شده بین اندازه‌گیری‌ها در پیکربندی‌های تکراری عوامل انجام می‌شود. از آنجایی که P-value برای LOF (P-value = 0.1193) در جدول ANOVA بیشتر از ۰/۰۵ است، مدل به‌نظر می‌رسد برای داده‌های مشاهده شده در سطح اطمینان ۹۵٪ مناسب باشد. اثر معنادار توان دوم پارامترهای مورد بررسی نشان دهنده این موضوع است که داده‌های تجربی با مدل چند جمله‌ای درجه ۲ در تطابق هستند. به عبارت دیگر بهترین مدل برای توصیف داده‌ها مدل چند جمله‌ای درجه ۲ است و به عبارت دیگر ارتباط غیر خطی وجود دارد.

هم‌چنین نتایج تطابق خوبی با معادلات چند جمله‌ای مرتبه دو دارند. معادله ریاضی پیشنهادی در زیر دارای ضریب هم‌بستگی $R^2 > 0.99$ می‌باشد و از نظر آماری برای $p < 0.05$ کاملاً قابل قبول است.

^۱ Lack of Fit

$$\text{Recovery\%} = -59.0901 + 92.4541 * \text{Eleunt concentration} + 35.4444 * \text{Eluent volume} + 21.4176 * \text{Elution time} - 52.8061 * \text{Eleunt concentration}^2 + 0.0 * \text{Eleunt concentration} * \text{Eluent volume} - 0.142857 * \text{Eleunt concentration} * \text{Elution time} - 4.27778 * \text{Eluent volume}^2 - 0.666667 * \text{Eluent volume} * \text{Elution time} - 1.98 * \text{Elution time}^2$$

تأثیرات همزمان حجم حلال و زمان شستشو بر پاسخ مدل با استفاده از RSM و نمودار کانتوری دو بعدی بررسی شد (شکل b-8). کارایی استخراج یون‌های Ni(II) با افزایش حجم محلول و زمان شستشو بهبود یافت. با توجه به نتایج کلی؛ حجم شستشو، ۳/۸ میلی‌لیتر؛ زمان شستشو، ۵ دقیقه؛ غلظت حلال شستشو، ۰/۹ mol/L مول در لیتر HCl به عنوان شرایط انتخابی برای مرحله شستشو انتخاب شدند. نمودار سه بعدی بدست آمده نشان می‌دهد که بر اساس این شکل غلظت حلال شویش بیشترین اثر مثبت را بر فرآیند شویش نشان می‌دهد که شیب زیاد این اثر در نمودار گویای این موضوع است. وجود انحنا در هر یک از اثرات نشان می‌دهد که محدوده مورد بررسی برای هر یک به درستی انتخاب شده است و افزون بر این هر یک از پارامترها به درستی بهینه شده‌اند. در حجم‌های کمتر از میزان بهینه شویش کامل یون‌های جذب شده از سطح پلیمر امکان‌پذیر نیست. کاهش میزان بازیابی پس از حجم بهینه مربوط به اثر رقیق شدن می‌باشد. همچنین کاهش جزئی بازیابی پس از زمان ۵ دقیقه ممکن است مربوط به جذب مجدد یون‌های نیکل به درون سایت‌های فعال جاذب باشد.

مدل‌های هم‌دما جذب سطحی به طور گسترده‌ای برای نشان دادن رابطه بین غلظت متعادل محلول و مقدار جذب سطحی شده در هر واحد جاذب در دمای ثابت استفاده شدند. داده‌های تعادل به دست آمده از ظرفیت جذب سطحی Ni(II) در نانوذرات پلیمری با الگو و بدون الگو به هم دماهای لانگمویر و فروندلیچ تطبیق داده شد. فرم خطی هم‌دما جذب سطحی فروندلیچ برای ارزیابی رابطه بین غلظت Ni(II) جذب سطحی شده توسط جاذب و غلظت تعادلی Ni(II) در محلول آبی استفاده شد و به صورت زیر است:

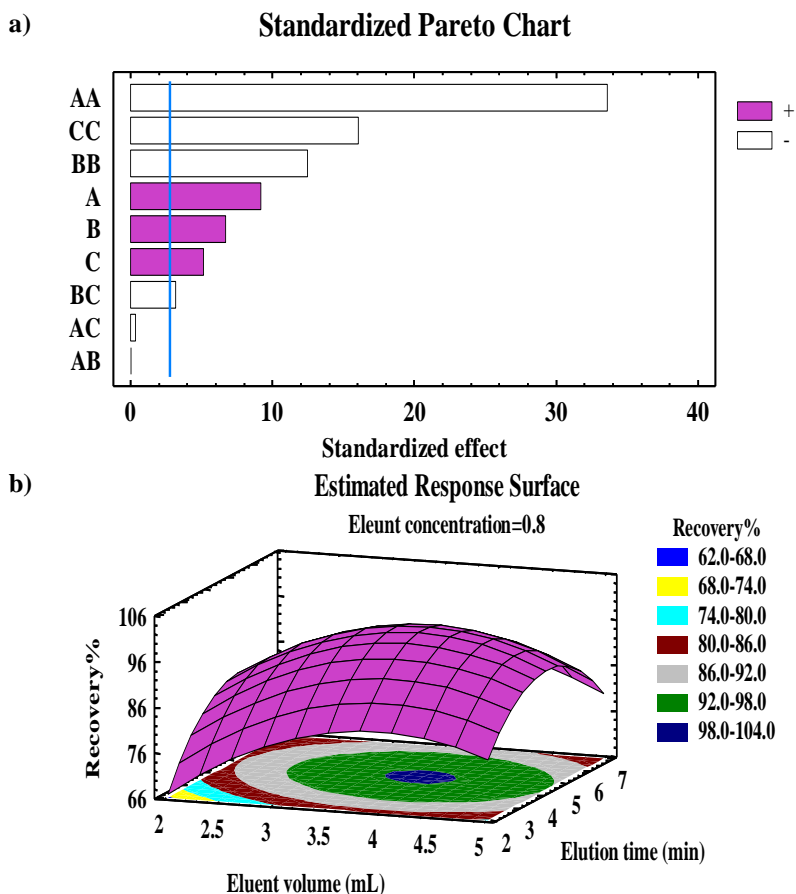
$$\text{Log}q_e = \text{Log}K_F + \frac{1}{n} \text{Log}C_e \quad \text{معادله ۴}$$

که در آن q_e مقدار جذب سطحی شده Ni(II) است، C_e غلظت تعادلی است و K_F و n ثابت‌های تجربی هستند که تمام پارامترهای تأثیرگذار بر فرآیند جذب سطحی را در بر می‌گیرند. هم‌دما جذب لانگمویر خطی اجازه محاسبه ظرفیت جذب سطحی و ثابت لانگمویر را می‌دهد که به صورت معادله زیر بیان می‌شود:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e} \quad \text{معادله ۵}$$

که در آن q میلی‌گرم Ni(II) در هر گرم جاذب است؛ C_e غلظت نهایی Ni(II) در محلول آبی است؛ q_{max} حداکثر جذب سطحی خاص مربوط به اشباع محل است؛ K_L رابطه بین مقدار جذب سطحی و نرخ جذب سطحی را نشان می‌دهد.

در چند آزمایش دسته‌ای، ۵ میلی‌گرم از جاذب (پلیمر قالب یونی و غیر قالب یونی) با غلظت‌های متغیر یون Ni(II) (غلظت‌های اولیه از ۱ تا ۶۰ mg/L) در pH برابر ۸ متعادل شد و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سپس محلول‌های رویی با استفاده از ته‌نشینی مغناطیسی حذف شدند و غلظت‌های نهایی یون Ni(II) در محلول‌ها با FAAS تعیین گردید. ضرایب همبستگی به‌دست‌آمده ($R^2_{\text{Langmuir}} = 0.9932$, $R^2_{\text{Freundlich}} = 0.9494$) برای پلیمر قالب یونی و ($R^2_{\text{Langmuir}} = 0.9904$, $R^2_{\text{Freundlich}} = 0.8589$) برای پلیمر غیر قالب یونی) نشان داد که جذب سطحی یون Ni(II) داده‌های تعادل به‌دست‌آمده بیشتر متناسب با هم دما لانگمویر نسبت به هم دما فروندلیچ است. تبعیت از مدل لانگمویر نشان می‌دهد که ماده جذب‌شونده به صورت تک‌لایه روی سطح جاذب جذب می‌شود و هیچ برهمکنشی بین یون‌های نیکل جذب‌شده وجود ندارد. به عبارت دیگر، یون‌های نیکل به شکل یک لایه ناهمگن روی سطح جاذب جذب نمی‌شوند. حداکثر ظرفیت جذب تک‌لایه (q_{max}) و ثابت لانگمویر (K_L) که از مدل لانگمویر محاسبه شد، به ترتیب ۴۹/۳ mg/g و ۰/۲۰۵ L/mg برای پلیمر قالب یونی و ۲۴/۶ mg/g و ۰/۲۱۱ L/mg برای پلیمر غیر قالب یونی بود. ثابت فروندلیچ (K_F) و مقدار n (n) که از مدل فروندلیچ محاسبه شد، به ترتیب ۴۹۳ mg/g و ۲/۳۳ برای پلیمر قالب یونی و ۱۵۴ mg/g و ۱/۹۶ برای پلیمر غیر قالب یونی بود. میزان بالای ۱/n و فاصله آن از عدد صفر (۰/۴۲۸۴ و ۰/۵۱۱) به ترتیب برای پلیمر قالب یونی و غیر قالب یونی) نشان می‌دهد که جذب سطحی از نوع ناهمگون نیست و از مدل فروندلیچ تبعیت نمی‌کند.



شکل ۸- (a) نمودار پارتو از اثرات اصلی در BBD (مرحله شستشو). متغیرهای AA، BB و CC به ترتیب اثرات درجه دوم مرتبط با غلظت مایع شستشو، حجم محلول شستشو و زمان شستشو را نشان می دهند. عبارات AB، AC و BC به ترتیب اثرات متقابل را که بین غلظت شوینده و حجم شوینده، غلظت و زمان شستشو و همچنین حجم شوینده و زمان شستشو رخ می دهد، نشان می دهد. (b) سطح پاسخ برآورد شده و نمودار خطوط دوبعدی حجم محلول شستشو در مقابل زمان شستشو.

Fig. 8. (a) Pareto chart of the main effects in the BBD (elution step). The variables AA, BB, and CC represent the quadratic effects associated with eluent concentration, eluent volume, and elution time, respectively. The terms AB, AC, and BC denote the interaction effects that occur between eluent concentration and eluent volume, eluent concentration and elution time, as well as eluent volume and elution time, respectively. (b) The estimated response surface and two-dimensional contour plot of eluent volume vs. elution time.

۳-۲-۴. اثر حجم شکست

حجم نمونه باید بررسی شود زیرا بر عامل پیش تغلیظ تأثیر می گذارد. به این منظور، ۱۰ میکروگرم از Ni(II) در ۱۰۰ mL، ۲۵۰، ۵۰۰، ۷۵۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۵۰ محلول حل شد و روش انتخاب شده اجرا گردید. با افزایش حجم نمونه به ۱۰۰۰ mL، بازیابی یون های Ni(II) بیش از ۹۵ درصد بود اما با حجم بالاتر، بازیابی استخراج کاهش یافت. بنابراین، حجم شکستن ۱۰۰۰ mL برای این مطالعه انتخاب شد.

۳-۲-۵. اثر یون های مداخله گر بالقوه

بازیابی یون های فلزات کمی ممکن است تحت تأثیر دیگر اجزای نمونه ها قرار بگیرد. بنابراین، اثر یون های فلزی مختلف باید با اضافه کردن یون های مداخله گر احتمالی با غلظت های مختلف به محلول های ۱۰۰ mL یون های Ni(II) بررسی شود. همانطور که در جدول ۳ مشاهده می شود، به دلیل انتخاب پذیری بالای پلیمر قالب یونی نسبت به یون های هدف تمام یون های فلزی مورد بررسی تأثیر چندانی بر پیش تغلیظ یون های Ni(II) در شرایط انتخاب شده ندارند.

جدول ۲- حد تحمل یون های مداخله گر در تعیین نیکل (II)

Table 3. The tolerance limit of potentially interfering ions in the determination of Ni(II) ions.

Potentially interfering ions	Tolerable concentration ratio X/Ni(II)	Recovery (%)
Na ⁺	10000	101 ± 3.2
K ⁺	10000	99.3 ± 4.2
Ca ²⁺	1000	98.6 ± 3.5
Mg ²⁺	1000	99.0 ± 4.1

Cu ²⁺	1000	97.6 ± 2.8
Mn ²⁺	1000	98.1 ± 3.0
Zn ²⁺	1000	97.0 ± 4.4
Pb ²⁺	1000	96.9 ± 3.8
Co ²⁺	1000	97.1 ± 2.8
Fe ³⁺	1000	98.5 ± 3.2
Cr ³⁺	1000	99.3 ± 5.0
Sn ²⁺	1000	98.3 ± 4.2
Hg ²⁺	750	96.9 ± 3.3
Cl ⁻	10000	102 ± 3.9
Br ⁻	5000	97.1 ± 4.2
NO ₃ ⁻	2000	98.0 ± 2.9
AsO ₄ ³⁻	2000	96.0 ± 5.2

۳-۳. قابلیت بازیافت جاذب

پایداری و قابلیت بازیافت MIIP با نظارت بر تغییرات در بازیابی یون‌های Ni(II) از طریق چندین آزمایش جذب سطحی-شستشو تحت شرایط انتخاب شده ارزیابی شد. نتایج نشان داد که جاذب سنتز شده تا ۱۵ دور قابل استفاده مجدد است.

۳-۴. شایستگی ارقام

ویژگی‌های شایستگی روش مطالعه حاضر تحت پارامترهای انتخابی نهایی ارزیابی شد [۲۳]. تحت شرایط انتخاب شده، روش پیشنهادی یک دامنه دینامیک خطی در محدوده غلظت ۱-۳۰۰ µg/L با ضریب همبستگی (r²) برابر ۰/۹۹۶ نشان داد و میزان بازیابی استخراج ۹۹٪ بود. حد تشخیص بر اساس نسبت سه انحراف معیار از سیگنال خالی به شیب منحنی کالیبراسیون (CLOD^۱ = 3Sb/m) برابر ۰/۲۵ µg/L بود. تمام انحرافات معیار نسبی (RSDs^۲) برابر یا کمتر از ۹/۵٪ (n=3) یافت شد. ضریب پیش‌تغلیظ ۲۶۳ بود که از طریق معادله زیر محاسبه شده است:

^۱ Limit of Detection

^۲ Relative Standard Deviation

$$PF = \frac{C_{final}}{C_{initial}}$$

که در آن، C_{SP} و C_{AP} به ترتیب غلظت نهایی و غلظت اولیه یون‌های Ni(II) در محلول نهایی و اولیه هستند [۲۳].

۳-۵. اعتبارسنجی روش

برای تعیین دقت روش پیشنهادی، غلظت یون‌های Ni(II) با غلظت دقیق این یون در یک ماده مرجع معتبر (Seronorm LOT NO2525) که محتوای Ni(II) آن $41.5 \pm 0.5 \mu\text{g/L}$ تأیید شده است مقایسه شد. غلظت متوسط نمونه SRM و انحراف معیار آن برای سه اندازه‌گیری تکراری $42 \pm 1/3 \mu\text{g/L}$ بود. مقدار t به دست آمده برای تحلیل Ni(II) در ماده مرجع تأیید شده کمتر از $3/4$ بود ($t_{0.05, 2} = 4.30$)، که تأیید می‌کند هیچ تفاوت معنی‌داری بین مقدار اندازه‌گیری شده و مقدار تأیید شده برای SRM وجود ندارد. بنابراین، پلیمر تحت تأثیر مغناطیسی Ni(II) می‌تواند به عنوان یک فاز جامد انتخابی قابل اعتماد برای استخراج و تعیین ردیابی نیکل در نمونه‌های ادرار استفاده شود.

۳-۶. پایش دفع نیکل ادراری با استفاده از نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@IIP$

روش بهینه‌سازی شده برای تعیین یون Ni(II) در نمونه‌های ادراری که از کارگران مرد یکی از صنایع ریخته‌گری (وابسته به یک شرکت خودروسازی در ایران) گرفته شده بود، به کار گرفته شد. در این راستا، پس از جمع‌آوری نمونه‌ها و ارسال آن‌ها به آزمایشگاه تجزیه، هر نمونه به ۳ بخش تقسیم شد. سپس مقادیر Ni(II) در هر نمونه تحت شرایط بهینه با استفاده از روش افزودن استاندارد تعیین شد. نتایج که در جدول ۴ خلاصه شده‌اند، نشان می‌دهند که جاذب سنتز شده پتانسیل بالایی برای جذب سطحی مقادیر بسیار کم یون‌های هدف در نمونه‌های بیولوژیک با ماتریس‌های پیچیده از جمله ادرار دارد.

جدول ۳- تعیین مقدار یون نیکل در ادرار کارگران توسط نانوذرات پلیمر قالب یونی مغناطیسی

Table 4. Urinary Ni(II) determination using $\text{Fe}_3\text{O}_4@IIP$ NPs.

Sample	Age	Obtained value ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD (%)
1	28	19.4	5.8
2	33	7.0	7.9
3	29	6.5	8.3
4	38	3.9	9.5
5	30	7.2	9.0
6	25	5.3	7.6
7	27	5.0	5.9
8	32	5.7	7.3
9	33	6.3	6.4
10	26	6.5	9.2
11	42	6.4	8.6
12	35	19.5	5.0

۳-۷. مقایسه سایر نتایج

بررسی مطالعات پیشین نشان می دهد که جاذب سنتز شده حد تشخیص کمتری نسبت به مطالعات نسبتاً مشابه دارد. سراجی و همکاران در آنالیز و تعیین مقدار با روش FAAS با روش توده ای^۱ به حد تشخیص $1/6 \mu\text{g/L}$ رسیدند و به این منظور ۲۰۰ دقیقه زمان نیاز داشتند [۲۰]. همچنین در مطالعه رودریگز^۲ و همکاران حد تشخیص روش $0/3 \mu\text{g/L}$ بوده و ظرفیت جذب $10/4$ تخمین زده شد [۲۹]. در مطالعه دیگری روش جاذب قالب یونی با کمک مواد سول-ژل با صرف زمان ۱۸۰ دقیقه فرآیند استخراج و پیش تغلیظ نیکل انجام گرفت [۳۰]. در مطالعه حاضر حد تشخیص $0/25 \mu\text{g/L}$ و زمان استخراج ۱۵ دقیقه بدست آمد. همچنین ظرفیت جذب $49/3$ تعیین شده که مقادیر نسبت به مطالعات گذشته بهبود یافته است.

جدول ۴- مقایسه روش به کارگرفته شده در مطالعه حاضر با سایر روشها برای استخراج و اندازه گیری یون نیکل

Table 5. Comparison of the method used in the present study with other methods for extracting and measuring nickel ions

Detection system	Sorbent	LOD ^b	DLR	Extraction time (min)	Sorption capacity ^a	RSD (%)	Reference
FAAS	Bulk ion imprinted polymer	1.6	5.0-100	200	1.3	3.4	[۲۰]
FAAS	Ion imprinted polymer	0.3	0.3-25	-	10.4	4.1	[۲۹]
FAAS	Ion imprinted sol-gel material	0.9	3.0-100	180	3.4	4.2	[۳۰]
FAAS	Fe ₃ O ₄ @IIP MNPs	0.25	1.0-300	15.0	49.3	7.5	This work

^a mg/g
^b All concentrations are based on $\mu\text{g/L}$
DLR=Daynanim Linear Range
LOD= Limit of Detection

۴. نتیجه گیری

در این مطالعه، یک روش استخراج فاز جامد سریع و با انتخاب گری بالا، مبتنی بر نانوذرات پلیمر قالب یونی مغناطیسی برای پایش ادراری یونهای Ni(II) در کارگران ریخته گری توسعه داده شد. با توجه به اطلاعات در دسترس، هیچ گزارشی درباره پایش ادراری نیکل با استفاده از روش MIIP وجود ندارد. در مقایسه با سایر فازهای جامد، MIIP مزایای ظرفیت جذب سطحی بالا، انتخاب گری عالی، حد تشخیص پایین، قابلیت استفاده مجدد قابل قبول و ضریب پیش تغلیظ بالا را نشان می دهد؛ بنابراین، حتی می توان با استفاده از جاذب مغناطیسی جدید، کمی سازی یونهای Ni(II) ردیابی را به طور مؤثری انجام داد. این مطالعه

^۱ Bulk

^۲ Rodriguez

نشان داد که جاذب طراحی شده می تواند یون های نیکل را در نمونه ادرار با حد تشخیص $0.25 \mu\text{g/L}$ و با $\text{RSD} < 9.5\%$ تعیین مقدار نماید. این نتایج در خصوص نمونه های بیولوژیک با ماتریس پیچیده که در حالت مرسوم نیاز به هضم اسیدی و خاکسترسازی دارند، می تواند در صرفه جویی زمان کمک قابل توجهی انجام دهد. همچنین این جاذب با پیش تغلیظ، می تواند آنالیزهای با اعتباری در خصوص تعیین مقادیر ناچیز نیکل در نمونه های بیولوژیک فراهم آورد. از سایر مزایای این روش، زمان کم مصرف به دلیل جداسازی مغناطیسی جاذب و سطح بالای آن و کاهش مصرف جاذب است (7 mg)؛ بر این اساس، نتایج رضایت بخشی می توان با استفاده از مقادیر کمتری از جاذب در حدود ۱۵ دقیقه به دست آورد.

۵. منابع

Reference

- [1] Liu M, Chen C, Wen T, Wang X. (2014). Synthesis of magnetic ion-imprinted composites and selective separation and preconcentration of U (VI). *Dalton transactions*, 43(19), 7050-6.
- [2] Rao TP, Kala R, Daniel S. (2006). Metal ion-imprinted polymers—novel materials for selective recognition of inorganics. *Analytica Chimica Acta*, 578(2), 105-16.
- [3] Liu Y, Liu Z, Wang Y, Dai J, Gao J, Xie J, et al. (2011). A surface ion-imprinted mesoporous sorbent for separation and determination of Pb (II) ion by flame atomic absorption spectrometry. *Microchimica acta*, 172(309-17).
- [4] Ahmadi M, Madrakian T, Afkhami A. (2015). Solid phase extraction of doxorubicin using molecularly imprinted polymer coated magnetite nanospheres prior to its spectrofluorometric determination. *New Journal of Chemistry*, 39(1), 163-71.
- [5] Panjali Z, Asgharinezhad AA, Ebrahimzadeh H, Karami S, Loni M, Rezvani M, et al. (2015). Development of a selective sorbent based on a magnetic ion imprinted polymer for the preconcentration and FAAS determination of urinary cadmium. *Analytical methods*, 7(8), 3618-24.
- [6] Ebrahimzadeh Mabood H, Khalilzadeh S, Asgharinezhad A, Mehrani Z. (2020). Synthesis and application of magnetic ion imprinted polymer nanoparticles for selective extraction and preconcentration of Cd (II) in real samples. *Applied Chemistry Today*, 15(55), 135-48.
- [7] Neolaka YA, Lawa Y, Naat J, Riwu AA, Lindu YE, Darmokoesoemo H, et al. (2021). Evaluation of magnetic material IIP@ GO-Fe₃O₄ based on Kesambi wood (Schleichera oleosa) as a potential adsorbent for the removal of Cr (VI) from aqueous solutions. *Reactive Functional Polymers*, 166(105000).
- [8] Kang YS, Risbud S, Rabolt JF, Stroeve P. (1996). Synthesis and characterization of nanometer-size Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ particles. *Chemistry of materials*, 8(9), 2209-11.
- [9] Habila M, Alothman Z, Soylak M. (2014). Fe₃O₄ nanoparticles and ultrasound assisted dispersive liquid-liquid microextraction of lead (II) for its microsampling flame atomic absorption spectrometric determination in food and environmental samples. *RSC Advances*, 4(98), 55610-4.
- [10] Ghahraman Afshar M, Esmaeilpour M, Larimi A, Asgharinezhad A. (2024). Core-shell Nanoparticles Functionalized with Polyvinyl Alcohol Molecules: Effective Magnetic Nano-adsorbent for Removing Zn²⁺ Ions from Aqueous Solutions. *Iranian Chemical Engineering Journal*, e193568. In Persian

- [11] Asgharinezhad AA, Esmailpour M, Afshar MG. (2024). Synthesis of magnetic Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles decorated with polyvinyl alcohol for Cu (II) and Cd (II) ions removal from aqueous solution. *Chemical Papers*, 78(6), 3799-814.
- [12] Larimi A, Esmailpour M, Ghahramanafshar M, Faghihi M, Asgharinezhad A. (2021). EDTA-functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ magnetic nanoadsorbent for divalent cadmium removal from aqueous solutions. *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, 5(3), 95-106.
- [13] Asgharinezhad AA, Esmailpour M, Siavoshani AY. (2022). Extraction and preconcentration of Ni (ii), Pb (ii), and Cd (ii) ions using a nanocomposite of the type Fe₃O₄@ SiO₂@ polypyrrole-polyaniline. *RSC Advances*, 12(30), 19108-14.
- [14] Yilmaz E, Sarp G, Uzcan F, Ozalp O, Soylak M. (2021). Application of magnetic nanomaterials in bioanalysis. *Talanta*, 229(122285).
- [15] Zhang W, Ye S, Diao Y, Deng X, Li W, He H, et al. (2024). Magnetic multi-walled carbon nanotubes modified with surface-imprinted polymers for ultrasensitive electrochemical detection of trace-level nickel ions in groundwater. *Materials Today Chemistry*, 35(101863).
- [16] Oliveira J, Pereira Bastos de Siqueira M, Sérgio da Silva C. (2000). Urinary nickel as bioindicator of workers' Ni exposure in a galvanizing plant in Brazil. *International archives of occupational environmental health*, 73(65-8).
- [17] Horng C-J, Tsai J-L, Horng P-H, Lin S-C, Lin S-R, Tzeng C-C. (2002). Determination of urinary lead, cadmium and nickel in steel production workers. *Talanta*, 56(6), 1109-15.
- [18] Klein CB, Costa M, (2022). Nickel. Handbook on the Toxicology of Metals: Elsevier; p. 615-37.
- [19] Saraji M, Yousefi H, Meghdadi S. (2009). Preparation and evaluation of an ion imprinted sol-gel material for selective solid-phase extraction of Ni (II). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 89(5), 305-17.
- [20] 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(1-3), 1152-7.
- [21] Ersöz A, Say R, Denizli A. (2004). Ni (II) ion-imprinted solid-phase extraction and preconcentration in aqueous solutions by packed-bed columns. *Analytica Chimica Acta*, 502(1), 91-7.
- [22] Larimi A, Asgharinezhad A, Esmailpour M. (2022). An Overview on the Use on Metal-Organic Frameworks as Photocatalysts for Reducing Carbon Dioxide. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 21(124), 43-56. In Persian
- [23] Heydari N, Ghorbani-Kalhor E, Asgharinezhad A, Bahram M, Vardini M. (2023). Application of Magnetic Porous Carbon Nanosorbent Derived from the Pyrolysis of Magnetic r-MIL-88 for the Extraction and Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(132), 132-48. In Persian
- [24] Rezvani M, Asgharinezhad AA, Ebrahimzadeh H, Shekari N. (2014). A polyaniline-magnetite nanocomposite as an anion exchange sorbent for solid-phase extraction of chromium (VI) ions. *Microchimica acta*, 181(1887-95).
- [25] Yamini Y, Tahmasebi E, Ranjbar L. (2012). Magnetic nanoparticle-based solid-phase extraction of vitamin B 12 from pharmaceutical formulations. *Biological trace element research*, 147(378-85).

- [26] Ebrahimzadeh H, Kasaeian M, Khalilzadeh A, Moazzen E. (2014). New magnetic polymeric nanoparticles for extraction of trace cadmium ions and the determination of cadmium content in diesel oil samples. *Analytical methods*, 6(13), 4617-24.
- [27] Asgharinezhad AA, Jalilian N, Ebrahimzadeh H, Panjali Z. (2015). A simple and fast method based on new magnetic ion imprinted polymer nanoparticles for the selective extraction of Ni (II) ions in different food samples. *RSC Advances*, 5(56), 45510-9.
- [28] Plus S. (2001). 5.1 for Windows, Statistical Graphic Crop.(Rockville, MD). *Online Manuals*,
- [29] Flores JR, Nevado JB, Salcedo AC, Diaz MC. (2005). Nonaqueous capillary electrophoresis method for the analysis of tamoxifen, imipramine and their main metabolites in urine. *Talanta*, 65(1), 155-62.
- [30] Saraji M, Yousefi H, Meghdadi S. (2009). Preparation and evaluation of an ion imprinted sol-gel material for selective solid-phase extraction of Ni (II). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 89(5), 305-17.