

سنتر و کاربرد نوع جدیدی از نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر برای میکرو استخراج فلزات سنگین از نمونه‌های محیطی

لاله عدل نسب^{۱*}، لیلا حیدری^۲، آزاده پیری صدیق^۱، شهلا مظفری^۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۰/۲۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۷/۱۲

چکیده

دنیای تکنولوژی همیشه در حال تغییر و تحول بوده است، اما بعضی از این تحولات تنها در یک زمینه خاص از تکنولوژی نبوده و حوزه وسیعی از تکنولوژی‌ها را شامل می‌شود. صاحب‌نظران معتقدند، نانو تکنولوژی از جمله این تحولات را رقم می‌زند و از این رو، رقابت سختی بین کشورها بر سر آن به وجود آمده است. نانو تکنولوژی پتانسیل بهبود کارایی انسان، توسعه پایدار مواد، آب، انرژی و غذا، محافظت از باکتری‌ها و ویروس‌های ناشناخته و حتی کاهش عوامل بهم‌زدن نظم عمومی را دارد و توسعه این عرصه، پیش شرطی برای پیشرفت سایر فناوری‌های کلیدی از جمله بیوتکنولوژی و انقلاب دیجیتال است. در این مقاله ابتدا نوع جدیدی از نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن اصلاح شده با پلیمر سنتر شد که در شناسایی جاذب مذکور از دستگاه اسپکتروسکوپی مادون قرمز استفاده شد و برای بررسی سائز ذرات، خاصیت مغناطیسی و پایداری آنها به ترتیب از دستگاه-های TEM، VSM و TGA استفاده گردید. سپس نانو ذرات سنتر شده برای میکرواستخراج فلز سنگین سرب بعد از بهینه‌سازی شرایط در انواع نمونه‌های حقیقی و محیطی و نیز نمونه‌های بهداشتی و آرایشی استفاده شد. همچنین کاربرد این ذرات جاذب برای فلزات سنگین مختلف آزمایش شده و مشخص گردید که این ذرات برای استخراج فلز سمی جیوه و سرب بسیار گزینشی عمل می‌کنند. نانو ذرات مغناطیسی دارای مزایای بسیاری از جمله غیر سمی بودن، زیست سازگاری، زمان استخراج بسیار کوتاه، عدم مصرف حلال‌های آلی، هزینه پایین، سهولت کاربرد، دقت و بازیابی بالا و نهایتاً ظرفیت جذب بالا به علت ساختار نانو و داشتن نسبت سطح به حجم زیاد می‌باشند. این نوع جدید نانو ذرات سنتر شده به علت اصلاح شدن سطح ذرات با پلیمر، مساحت سطح، مکان‌های فعال و گروه‌های عملکردی آن افزایش یافته و همچنین قادر به پیوند با یون‌های فلزات سنگین هستند. استفاده از نانو ذرات در بستر پلیمری از تجمع آنها جلوگیری کرده و مانع از نشت آنها در محیط زیست می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر، میکرواستخراج، فلزات سنگین، نمونه‌های محیطی

^{۱*} نویسنده‌ی مسئول: استادیار شیمی، گروه پژوهشی شیمی و پلیمر، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج؛ Email: laleh_adlnasab@yahoo.com

^۲ کارشناس ارشد شیمی، گروه پژوهشی شیمی و پلیمر، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج

^۳ استادیار شیمی، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور تهران (شرق)

فناوری نانو به بررسی و دستکاری مواد و ساختارهای آن در ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر می‌پردازد تا بتواند مواد جدید با کارایی بالا و ویژگی‌های متفاوت بسازد. زمانی که اندازه مواد به زیر ۱۰۰ نانومتر کاهش می‌یابد، بر اساس مکانیسم‌های کوانتومی، خواص غیرمعمولی از خود نشان می‌دهند که می‌تواند در ویژگی‌هایی مثل رسانائی، انتقال حرارتی، دمای ذوب، خصوصیات نوری و مغناطیسی تغییر ایجاد کند (دیستری و نگی^۱، ۲۰۰۶؛ چانگ و وانگ^۲، ۲۰۰۳). واژه مغناطیس کلمه‌ای یونانی است که به بعضی سنگ‌های طبیعی اکسید آهن اطلاق می‌شود. این سنگ‌ها از این خاصیت برخوردارند که بر یکدیگر و بر ذرات آهن یا فولاد نیرو وارد می‌آورند. یونانیان باستان، بیش از ۲۵۰۰ سال پیش با پدیده‌ی آهنربایی آشنا بودند. اولین بار تالس که اغلب از او به عنوان پدر علم یونان یاد می‌شود، ماده‌ی کانی مگنتیت (Fe_3O_4) (رباینده آهن) را کشف کرد. این کانی بیشتر در مگنتریا (ترکیه امروزی) یافت شده است و نام مگنتیت نیز برگرفته از همین اسم می‌باشد. چینی‌های باستان نیز با ویژگی‌های مغناطیسی برخی از سنگ‌های آهنربا آشنایی داشتند و تکه‌هایی از این سنگ‌ها را به صورت قطب نماهای ساده در دریانوردی بکار می‌بردند. اولین تحقیق علمی در مورد مغناطیس توسط ویلیام گیلبرت انجام شد که تصویر دقیقی از میدان مغناطیسی زمین ایجاد کرد و بسیاری از خرافات گذشته را از بین برد. می‌دانیم که همه‌ی مواد در مقیاس نانو، خواصی متفاوت از خود بروز می‌دهند. مواد نانومغناطیسی نیز از این قاعده مستثنی نیستند. در واقع خاصیت مغناطیسی از جمله خواصی است که به مقدار بسیار زیادی به اندازه‌ی ذره وابسته است. به عنوان مثال، در مواد فرومغناطیس وقتی اندازه‌ی ذره از یک حوزه‌ی مغناطیسی منفرد کوچک‌تر گردد، پدیده‌ی سوپر پارامغناطیس به وقوع می‌پیوندد. ساخت ذرات نانو با خصوصیات مغناطیسی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. استفاده از عوامل پایدارکننده، یا مواد فعال در سطح^۳، با حفظ اندازه و کنترل شکل نانو ذرات مانع از تجمع ناخواسته آنها می‌شود (دینشرام^۴ و همکاران، ۲۰۰۹). یکی از مهم‌ترین محدودیت‌های استفاده از نانو ذرات، عدم ثبات آنها به علت تمایل شدید به

¹. Destree & Nagy

². Chiang & Whang

³. Surfactant

⁴. Dineshram & et al

تجمع است (درژ^۱ و همکاران، ۲۰۰۸). موضوع مهم دیگر در رابطه با نانو ذرات خطرات زیست محیطی و ایمنی آنهاست که به عنوان سمیت نانو در نظر گرفته می شود. ایمنی نانو موادهای بویژه در رابطه با خطرات احتمالی مرتبط با تجمع که به صورت سهواً یا عمداً می تواند ایجاد گردد، مورد شک و تردید قرار گرفته است. با توزیع و اندازه دانه‌ی مناسب نانو ذرات مغناطیسی در بستر مواد پلیمری می توان نانو کامپوزیت‌هایی با خاصیت مغناطیسی به دست آورد. میزان و نوع نانو ذرات و همچنین نحوه‌ی توزیع آن می تواند بر خواص نهایی نانو کامپوزیت و کاربرد آن اثر بگذارد. نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی کاربردهای بالقوه‌ی زیادی را در سنسورها، پوشش‌های الکترومغناطیس و مواد جاذب امواج دارا می باشند. استفاده از نانو کامپوزیت‌ها ساده‌ترین روش برای افزایش دادن ایمنی نانو ذرات مغناطیسی است (کول^۲ و همکاران، ۱۹۹۸؛ ژارژ و کومارا^۳، ۲۰۰۱). خصوصیت ویژه این نانو ذرات مغناطیسی جداسازی آنها بوسیله یک آهنربا است. با افزایش روزافزون گرایش به جایگزینی فلزات با مواد پلیمری، به همان نسبت تهیه و کاربردهای کامپوزیت‌های پلیمری نیز رو به توسعه می باشد. پلیمرها هم بصورت بافت پلیمری آماده و هم بصورت مونومرهایی که بصورت همزمان با مخطوط شدن با نانو ذرات پلیمریزه می شوند، بکار می روند. اولین مدل از پلیمر شدن همزمان با اختلاط با نانو ذرات توسط شرکت تویوتا^۴ به منظور ساخت نانو کامپوزیت رس/نایلون ابداع شد. در برخی موارد اصلاح ساختار شیمیایی پلیمر به منظور سازگاری بیشتر اجزاء نانو کامپوزیت و دستیابی به توزیع بهتر نانو ذرات ضروری می باشد. در برخی دیگر استفاده از عوامل سازگار کننده نانو ذرات و بستر پلیمری غیر قابل اجتناب است (کول و همکاران، ۱۹۹۸؛ ریچای و باتاچیا^۵، ۲۰۰۲؛ لروکس و بس^۶، ۲۰۰۱؛ پاندی^۷ و همکاران، ۲۰۰۹؛ یو^۸ و همکاران، ۲۰۰۷). امروزه نانو ذرات مغناطیسی استفاده بسیار گسترده‌ای یافته است که از جمله کاربردهای آن می توان تصویر برداری رزونانس مغناطیسی، تحویل دارو، استخراج، سنسور

1. Djerdj & et al

2. Cole & et al

3. Garg & Quamara

4. In Situ

5. Toyota

6. Ritchie & Bhattacharyya

7. Leroux & Besse

8. Pandey & et al

9. Yu & et al

زیستی و کاتالیزور را نام برد (ویلنر و کاتز^۱، ۲۰۰۳). یکی از مهم‌ترین کاربردهای این ذرات در حذف آلاینده‌های محیطی از جمله فلزات سنگین می‌باشد (بای^۲ و همکاران، ۲۰۱۰). در دهه‌های اخیر، به علت استفاده روزافزون از فرآیندهای صنعتی، آلودگی محیط‌زیست و خطر قرار گرفتن انسان در معرض فلزات سنگین به طور چشمگیری افزایش یافته است. برخی از فلزات سنگین مثل سرب، کروم و جیوه حتی در غلظت‌های کم، تهدید جدی برای بهداشت عمومی و اکوسیستم به شمار می‌آیند. بعلاوه اثرات مضر که فلزات سنگین روی سلامتی دارند، جداسازی و اندازه‌گیری آنها حتی در مقادیر بسیار ناچیز همیشه مورد توجه بوده است. به‌کارگیری روش‌های تجزیه‌ای قابل اعتماد و با حساسیت زیاد، نقش مهمی در ارزیابی اثرات آلاینده‌های فلزی دارد. علی‌رغم پیشرفت‌های چشمگیر در حساسیت و گزینش‌پذیری روش‌های تجزیه‌ای جدید، تعیین مقدار ناچیز فلزات سنگین به دلیل کمبود مقدار آنها در نمونه و پیچیدگی بافت، همچنان با مشکلاتی مواجه است.

۱-۱- هدف از تحقیق

تاکنون نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده، برای شناسایی و اندازه‌گیری آلاینده‌های زیست محیطی آلی و رنگ کاربرد داشته و در تحقیقات قبلی هیچ روشی توسط نانو ذرات مغناطیسی با پلیمر برای استخراج سرب گزارش نشده است (برادران کیال و جباری، ۱۳۹۱)، (آقایی و ملک پور، ۱۳۹۰). در این تحقیق سنتز و کاربرد نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر مورد بررسی قرار می‌گیرد. ابتدا نوع جدیدی از نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر سنتز شد. سپس شناسایی ساختار شیمیایی توسط طیف سنجی مادون قرمز، سائز ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری و خصوصیات مغناطیسی ذرات توسط مغناطیس سنجی نمونه در حال لرزش بررسی شد. کاربرد این ذرات سنتز شده به عنوان جاذب برای میکرواستخراج فلزات سنگین از جمله سرب تحقیق شده و پارامترهای موثر بر روش میکرواستخراج بهینه شد. روش بهینه شده برای استخراج سرب از نمونه‌های حقیقی و آرایشی - بهداشتی به کار گرفته شد. همچنین کاربرد این جاذب سنتز شده برای استخراج فلزات سنگین مختلف از جمله کادمیم، جیوه، آرسنیک، سرب، مس، روی و کروم بررسی شده و توسط روش پلاسمای جفت شده القایی آنالیز شدند.

¹. Willner & Katz

². Bai & et al

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی

تمامی مواد لازم برای سنتز و همچنین محلول استاندارد ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر سرب از شرکت مرک تهیه گردید. نمونه‌های حقیقی نظیر برق لب و رژ لب از شرکت آریان کیمیا تک در ایران (محصولات آرایشی مای) و نمک طعام از شرکت سمنا (نمک باران) تهیه گردید و جهت تعیین محتوای سرب در آنها، استخراج با روش پیشنهادی تحت شرایط بهینه انجام پذیرفت.

۲-۲- دستگاه‌وری

الف) دستگاه طیف سنج جذب اتمی ساخت شرکت Varian با مدل AA-1275 مجهز به تصحیح زمینه دوتریوم و لامپ کاتد توخالی سرب با شدت جریان ۵/۰ میلی آمپر و طول موج اندازه گیری ۲۱۷/۰ نانومتر و طول شکاف عبور نور ۱ نانومتر.

ب) طیف سنجی مادون قرمز^۱ (IR) به وسیله دستگاه ABB Bomen MB 100.

پ) دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری^۲ (TEM) مدل Philips CM 30.

ت) دستگاه اولتراسونیک مدل 4D با نام Euronda ساخت کشور ایتالیا.

ث) دستگاه پلاسمای جفت شده القایی^۳ (ICP) ساخت شرکت Varian 730.

ج) دستگاه مغناطیس سنجی نمونه در حال لرزش^۴ (VSM) مدل LBKFB شرکت مغناطیس کویر کاشان.

چ) دستگاه آنالیز توزین حرارتی^۵ (TGA) مدل Perkin Elmer Thermal Analyzer.

۲-۳- سنتز نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر

۲-۳-۱- سنتز نانو ذرات مغناطیسی Fe₃O₄

مقدار ۲/۹۲ گرم از ترکیب FeCl₃.6H₂O و ۱/۰۷۵ گرم از FeCl₂.4 H₂O در ۵۰ میلی-لیتر آب مقطر به مدت ۱ ساعت تحت گاز آرگون هم زده شد. حدود ۱۰ میلی لیتر از محلول هیدروکسید آمونیوم به محلول در حال هم زدن اضافه شده و مدت ۳۰ دقیقه تحت گاز آرگون

¹. Infrared (IR)

². Transmission Electron Microscope (TEM)

³. Inductively Coupled Plasma (ICP)

⁴. Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

⁵. Thermo Gravimetric Analysis (TGA)

هم‌زده شد. محلول سیاه رنگ حاصل به مدت ۱ ساعت تحت دمای ۸۵ درجه سانتیگراد قرار گرفت. رسوبات جامد حاصل شده توسط آهن‌ربا جدا شده و سه بار با آب مقطر و اتانول شسته شده و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شدند (ژانگ^۱ و همکاران، ۲۰۱۱).

۲-۳-۲- سنتز نانو ذرات مغناطیسی $Fe_3O_4-SiO_2-NH_2$ اصلاح شده با پیرو ملیتیک دی انیدرید^۲ PMDA

مقدار ۱/۰ گرم از Fe_3O_4 سنتز شده به همراه ۴۰ میلی‌لیتر آب و الکل (۱:۲ حجمی-حجمی) به بالن دو دهانه منتقل شده و در حمام روغن با دمای ۳۸ درجه سانتیگراد قرار گرفت. به این محلول ۰/۲ میلی‌لیتر تترا اتوکسی سیلان سپس ۰/۲ میلی‌لیتر ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان (3-Amino-propyltriethyloxysilane) اضافه شده و ۱۷ ساعت هم‌زده شد. سپس ذرات به وسیله یک آهن‌ربا جمع آوری شده و چندین مرتبه با اتانول شسته شدند. بعد از جمع کردن ذرات حاصله، آنها را در آون با دمای ۷۵ درجه سانتیگراد گذاشته تا خشک شوند. سپس ۱۰ میلی‌لیتر دی متیل فرم آمید را با پیرو ملیتیک دی انیدرید توسط التراسونیک حل کرده و به ذرات خشک شده اضافه کرده و به مدت ۲۰ ساعت تحت دمای اتاق هم‌زده شد (ژانگ و همکاران، ۲۰۰۹).

۲-۳-۳- سنتز $N,N'-(\text{pyromellitoyl})\text{-bis-L-leucine diacid chloride}$

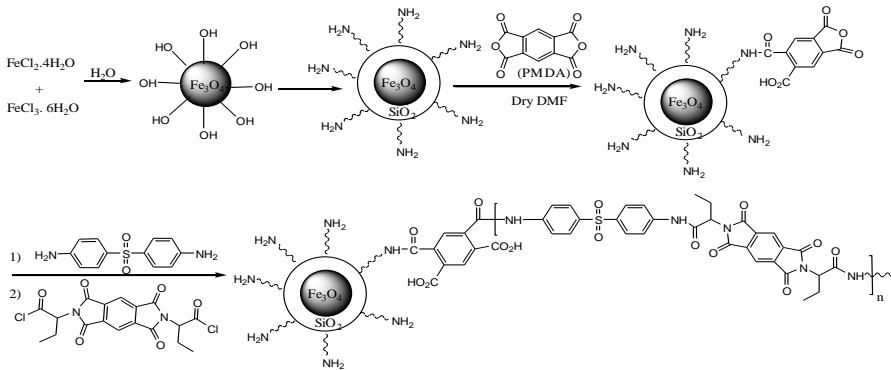
۰/۰۸۵۸ گرم فنیل آلانین و ۰/۰۵۴۵ گرم دی انیدرید (۲:۱ حجمی-حجمی) به ۵ میلی‌لیتر استیک اسید اضافه شده و در حمام روغن با دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت رفلاکس شد. سپس ۵ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه کرده که مخلوط سفید رنگ حاصل صاف شده و چند مرتبه با آب مقطر شسته شد که ماده حاصله لوسین دی اسید می‌باشد. سپس ۵ میلی‌لیتر تیونیل کلراید به آن اضافه شده و در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد به مدت یک شبانه روز رفلاکس شد که این ماده حاصله دی اسید کلراید می‌باشد. در صورت نیاز حلال (تیونیل کلراید) پرانده شده و برای جلوگیری از آبدار شدن در یک ظرف دربسته نگهداری شد.

¹. Zhang & et al

². Pyromellitic Dianhydride (PMDA)

۲-۳-۴- سنتز نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر

به ماده تهیه شده در بند ۲-۳-۲ مقدار ۵ میلی لیتر حلال دی متیل فرم آمید (DMF) و ۰/۰۴۱ گرم از ماده 4و4'-Diaminodiphenyl اضافه شده و ۳۰ دقیقه در دمای صفر درجه سانتیگراد هم زده شد. سپس ماده تهیه شده در بند ۲-۳-۲ و ۳ تا ۴ قطره تری اتیلن آمین به مخلوط اضافه شده و به مدت ۴ تا ۵ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. ذرات توسط آهن ربا جمع شده محلول بالایی دور ریخته شد و ماده جامد چندین مرتبه با DMF شسته و در نهایت در آون با دمای ۸۰ تا ۸۵ درجه سانتیگراد گذاشته تا خشک شود. ساختار و سایز و خصوصیات مغناطیسی نانو ذرات حاصله به وسیله دستگاه های IR و TEM بررسی شد. شکل ۱ شماتیک سنتز نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر را نشان می دهد.



شکل ۱. شماتیک سنتز نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر

۲-۴- روش میکرواستخراج

در این تحقیق نانو ذرات سنتز شده به عنوان جاذب برای استخراج سرب از نمونه های مختلف استفاده شد. برای مطالعه مراحل جذب و واجذب، آزمایشات دسته ای انجام گرفت. مراحل زیر به ترتیب برای روش استخراج به کار گرفته شد. الف) ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر محلول استاندارد از سرب با غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر در بالن ژوژه تهیه شد. قبل از به حجم رساندن این محلول pH آن توسط ۳۰ میلی لیتر محلول بافر با pH=۶ تنظیم شد.

ب) سپس ۰/۰۲ گرم نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر به محتوی بالن ژوژه اضافه شد و سپس توسط آب مقطر به حجم رسانده شد.

ب) به مدت ۵ دقیقه داخل دستگاه اولتراسونیک با دمای ۵۵ درجه سانتیگراد برای جذب سرب روی نانو ذرات مغناطیسی قرار گرفت.

ت) سپس نانو ذرات توسط یک آهنربا در خارج از بالن ژورژه از محلول جدا شدند و محلول بالایی دور ریخته شد.

ث) نانو ذرات دو بار توسط آب مقطر شسته شدند. سپس ۳ میلی‌لیتر محلول شویش نیتریک اسید ۰/۰۵ مولار روی این نانو ذرات ریخته شده و محلول به مدت ۵ دقیقه تحت دستگاه اولتراسونیک هم‌زده شد.

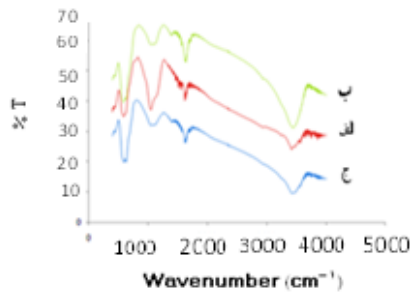
ج) نانو ذرات توسط یک آهنربا در خارج از بالن ژورژه از محلول جدا شدند و مقدار سرب در محلول‌های شویش توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی خصوصیات نانو ذرات اصلاح شده با پلیمر

برای شناسایی نانو ذرات پلیمری سنتز شده از طیف سنجی مادون قرمز استفاده شد. نمودارهای ارائه شده در شکل ۲ مربوط به طیف IR، $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-NH}_2$ ، نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر قبل و بعد از جذب سرب بر روی نانو ذرات می‌باشند.

در شکل ۲- الف، پیک پهن مشاهده شده در ناحیه 3400 cm^{-1} مربوط به وجود گروه عاملی NH می‌باشد. پیک مشاهده شده در ناحیه 588 cm^{-1} مربوط به ارتعاشی، پیک در ناحیه 1043 cm^{-1} مربوط به پیوند CH کششی و Si-O و نشان دهنده گروه‌های NH_2 در سطح Fe_3O_4 می‌باشند. در شکل ۲- ب، پیک در ناحیه $1650\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه کربونیل آمیدی می‌باشد.

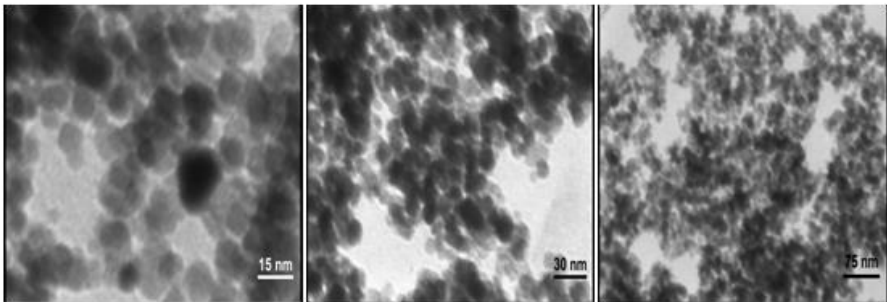


شکل ۲. الف) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-NH}_2$ - Polymer (ب) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-NH}_2$ - Polymer

(ج) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-NH}_2$ - Polymer, after absorption

پیک مشاهده شده در ناحیه 1108 cm^{-1} مربوط به C-O، پیک در ناحیه 1639 cm^{-1} مربوط به گروه OH و پیک در ناحیه 3447 cm^{-1} مربوط به گروه آمین می‌باشند. پیک مشاهده شده در ناحیه 2855 cm^{-1} و 2931 cm^{-1} مربوط به پیوند CH کششی بوده که اثبات سنتز موفقیت‌آمیز نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر می‌باشد. در شکل ۲-ج، پیک در ناحیه 1610 cm^{-1} مربوط به Pb^{2+} می‌باشد. شکل ۳ تصاویر TEM مربوط به نانو ذرات پلیمری را نشان می‌دهد. این تصاویر تشکیل موفقیت‌آمیز نانو ذرات را در ابعاد ۷۵ - ۱۵ نانومتر نشان می‌دهد. بر اساس تصاویر TEM گرفته شده، نانو ذرات با توزیع یکنواخت و مناسبی در بافت پلیمری پخش شده‌اند و شکل ظاهری ذرات تقریباً کروی می‌باشد.

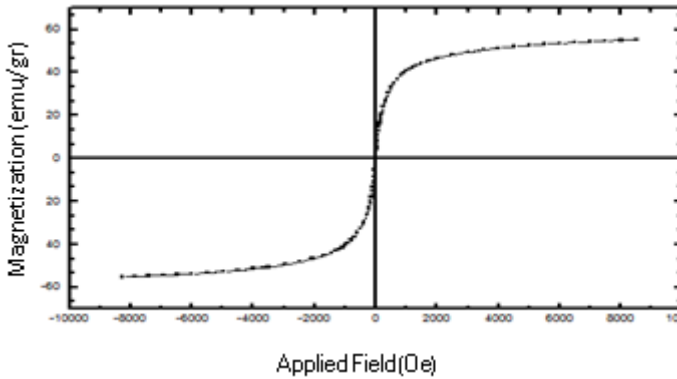
خاصیت مغناطیسی نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن اصلاح شده با پلیمر در شکل ۴ نشان داده شده است. مقادیر خاصیت مغناطیسی اشباع شده برای اکسید آهن، 60 emu g^{-1} و با توجه به شکل ۳ برای نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن اصلاح شده با پلیمر $54/97 \text{ emu g}^{-1}$ می‌باشد. کاهش خاصیت مغناطیسی نانو ذرات مغناطیسی پلیمری می‌تواند منسوب به وجود یک لایه پوشش پلیمری در سطح اکسید آهن باشد. همانطور که قبلاً گزارش شده است وجود پوشش در اکسید آهن، گشتاور مغناطیسی را کاهش می‌دهد. با این حال، در مقایسه با کاهش قابل توجهی در مقادیر اشباع شده توسط پلیمر، (اکبرزاده و همکاران، ۲۰۱۲) و یا پوشش سیلیکا، کاهش در اشباع با توجه به پوشش پلیمری قابل اغماض می‌باشد (وان^۱ و همکاران، ۲۰۱۰؛ ژانگ و همکاران، ۲۰۰۹؛ ژانگ^۲ و همکاران، ۲۰۱۰).



شکل ۳. تصاویر TEM نانو ذرات پلیمری

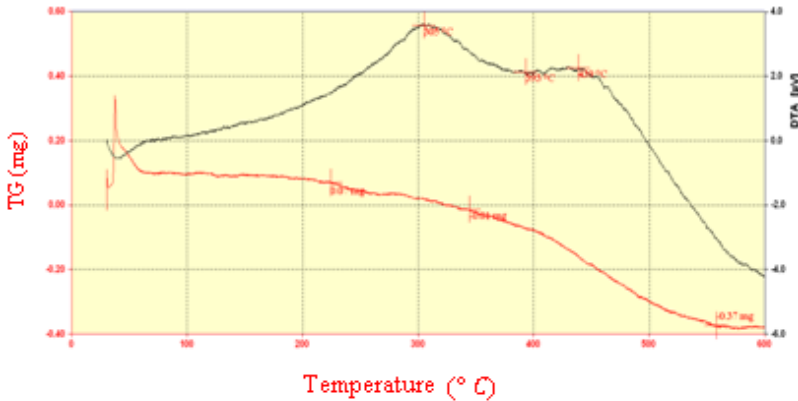
¹. Wan & et al

². Zhang & et al



شکل ۴. منحنی VSM نانو ذرات پلیمری

بررسی خواص حرارتی نانو ذرات سنتز شده به وسیله روش TGA انجام گرفت. شکل ۵ نشان دهنده ترموگرام TGA مربوط به نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر با ۱/۲ تا ۷/۲ درصد وزنی می‌باشد.



شکل ۵. ترموگرام TGA نانو ذرات پلیمری

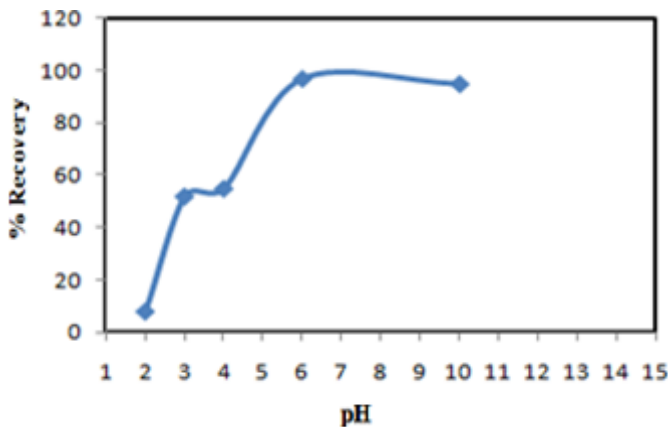
۲-۳- بهینه‌سازی شرایط استخراج

جهت رسیدن به شرایط بهینه استخراج پارامترهای مؤثر در فرایند جذب و واجذب نظیر pH، زمان، نوع، غلظت و حجم محلول شویش، قدرت یونی، دما، وزن نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر و حجم شکست بررسی شدند.

۳-۲-۱- اثر pH

آزمایشات نشان دادند که pH محلول نمونه بیشترین تاثیر را در جذب یون‌های فلزی بر روی نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر دارد. در pH اسیدی حالت پایدار کمپلکس بین

نانو ذرات پلیمری و فلز از بین رفته و ناپایدار می‌شوند و فقط در pH های بالاتر حالت پایدار کمپلکس بین نانو ذرات پلیمری و فلز وجود دارد. بدین منظور، ۱۰۰ میلی لیتر از محلول نمونه (حاوی ۰/۰۲ گرم نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر) در محدوده pH های مختلف تهیه گردید و عملیات پیش تغلیظ و اندازه گیری سرب بر روی آنها انجام گرفت. مطابق نتایج بدست آمده در شکل ۶ بالاترین جذب در pH=۶ بدست آمد.

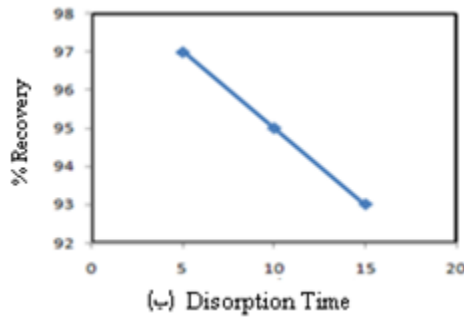
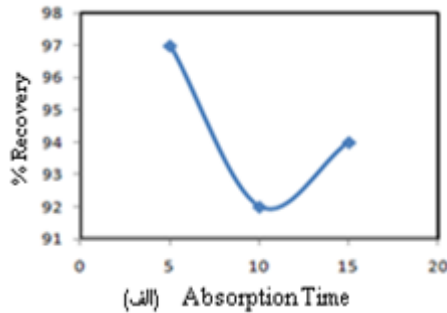


شکل ۶. اثر pH بر درصد بازیابی Pb(II) از ۱۰۰ میلی لیتر محلول اولیه با غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر سرب با ۲۰ میلی گرم جاذب، محلول شویس ۳ میلی لیتر محلول نیتریک اسید (۰/۰۵ مولار)، زمان جذب ۵ دقیقه، زمان واجذب ۵ دقیقه

۳-۲-۲- اثر زمان جذب و واجذب

مدت زمان هم‌زدن محلول در مقدار جذب آنالیت بر روی نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر بسیار موثر می‌باشد. در واقع اگر زمان جذب کمتر از زمان لازم باشد مقداری از فلز جذب نشده و درصد بازیابی کاهش می‌یابد و اگر زمان بیشتر باشد دیگر فلزی روی نانو ذرات جذب نخواهد شد، چون سایت‌های لازم روی جاذب توسط فلز اشغال شده و بیشتر بودن زمان هیچ تاثیری روی مقدار جذب نداشته و درصد بازیابی ثابت می‌ماند. برای بررسی اثر زمان جذب، محلول سرب با غلظت ۱ میلی گرم در لیتر در pH بهینه آماده شده و داخل اولتراسونیک قرار گرفت. بعد از مدت زمان مشخص جاذب از محلول جدا شده و ۳ میلی لیتر محلول شویس اسید نیتریک ۰/۰۵ مولار روی آن ریخته شد و واجذب فلز انجام گرفته و توسط دستگاه جذب اتمی مقدار فلز سرب اندازه گیری شد. مطابق نتایج در شکل ۷-الف،

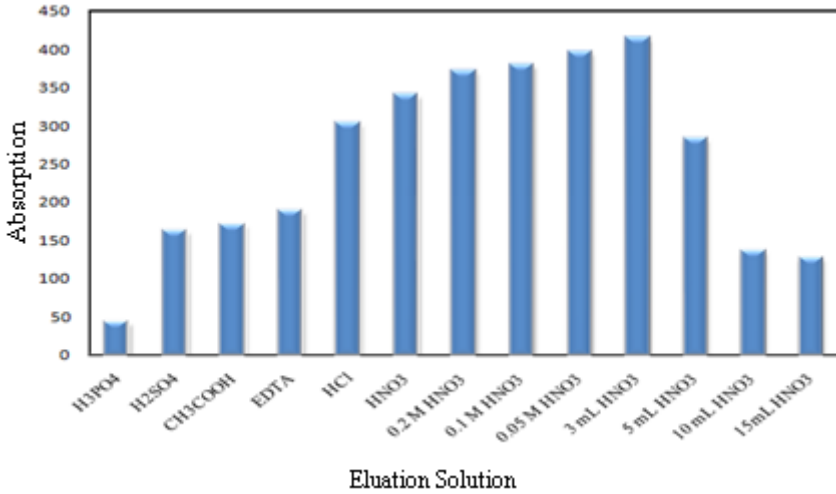
زمان ۵ دقیقه بهترین و حداقل زمان لازم برای جذب سرب می‌باشد. همچنین بهترین مدت زمان واجذب مطابق نتایج در شکل ۷-ب، ۵ دقیقه بدست آمد.



شکل ۷. اثر زمان جذب (الف) و زمان واجذب (ب) بر درصد بازیابی Pb(II) از ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اولیه با غلظت ۱ میلی‌گرم بر لیتر سرب با ۲۰ میلی‌گرم جاذب، محلول شویس ۳ میلی‌لیتر محلول نیتریک اسید (۰/۰۵ مولار)

۳-۲-۳- اثر نوع، غلظت و حجم محلول شویس

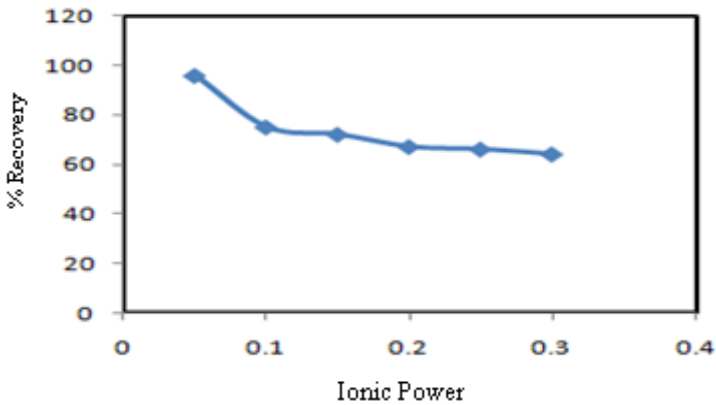
حلال‌های مختلف نظیر کلریک اسید، استیک اسید، فسفریک اسید، نیتریک اسید، سولفوریک اسید و EDTA جهت تعیین بهترین شوینده مورد آزمایش قرار گرفتند. محلول شویس انتخاب شده باید با فاز جامد سازگاری داشته و به آن آسیبی نرساند. در pH های کمتر (محلول‌های اسیدی) کمپلکس پلیمر- سرب تفکیک شده و یون‌های Pb(II) آزاد می‌شوند. بنابراین محلول‌های شویس اسیدی، بهترین انتخاب برای استخراج محسوب می‌شوند. با توجه به شکل ۸ از میان حلال‌ها، نیتریک اسید ۰/۰۵ مولار نتایج بهتری را نشان داد. آزمایشات بعدی نشان دادند که با ۳ میلی‌لیتر از محلول شوینده انتخاب شده، بهترین نتایج بدست می‌آید. شکل ۸ نتایج بدست آمده را نشان می‌دهند. کاهش جذب در حجم‌های بالا به دلیل رقتی است که با افزایش حجم شوینده، در محلول شویس شده ایجاد می‌شود.



شکل ۸. اثر نوع، غلظت و حجم محلول شویس بر جذب Pb(II) از ۱۰۰ میلی لیتر محلول اولیه با غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر سرب با ۲۰ میلی گرم جاذب، زمان جذب ۵ دقیقه، زمان واجذب ۵ دقیقه

۳-۲-۴- اثر قدرت یونی

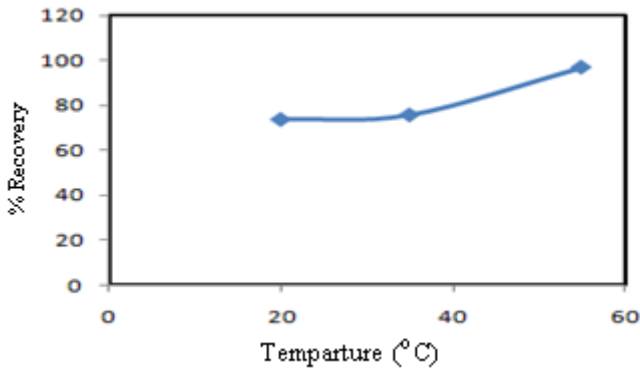
برای تعیین اثر قدرت یونی درصدهای مختلف از کلرید سدیم (۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲، ۰/۲۵ و ۰/۳) به محلول جذب افزوده شد و مراحل استخراج انجام گرفت. با توجه به نتایج بدست آمده قدرت یونی تاثیر مطلوبی بر جذب سرب ندارد (شکل ۹).



شکل ۹. اثر قدرت یونی بر درصد بازیابی Pb(II) از ۱۰۰ میلی لیتر محلول اولیه با غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر سرب با ۲۰ میلی گرم جاذب، محلول شویس ۳ میلی لیتر محلول نیتریک اسید (۰/۰۵ مولار)، زمان جذب ۵ دقیقه، زمان واجذب ۵ دقیقه

۳-۲-۵- اثر دما

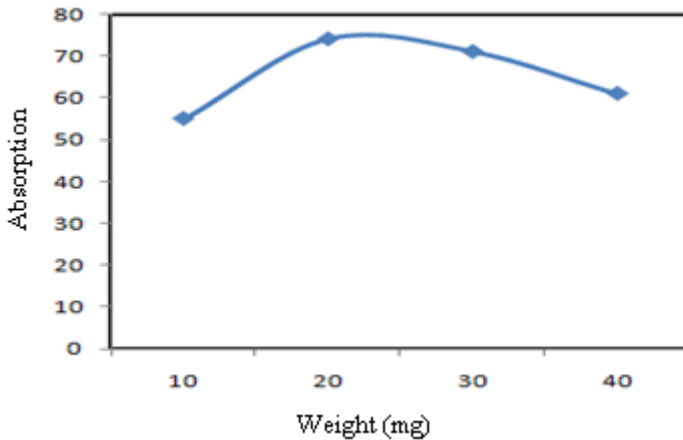
در این مرحله محلول‌های جذب در دماهای مختلف ۲۵، ۳۵ و ۵۵ درجه سانتیگراد داخل دستگاه اولتراسونیک قرار گرفتند. با توجه به نتایج بدست آمده، دمای ۵۵ درجه سانتیگراد دمای بهینه برای بالاترین مقدار جذب سرب انتخاب گردید. شکل ۱۰ نتایج بدست آمده را نشان می‌دهند.



شکل ۱۰. اثر دما بر درصد بازیابی Pb(II) از ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اولیه با غلظت ۱ میلی‌گرم بر لیتر سرب با ۲۰ میلی‌گرم جاذب، محلول شویس ۳ میلی‌لیتر محلول نیتریک اسید (۰/۰۵ مولار)، زمان جذب ۵ دقیقه، زمان واجذب ۵ دقیقه

۳-۲-۶- اثر مقدار نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر

اثر مقدار نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر برای جداسازی و بازیابی سرب از ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۱ میلی‌گرم بر لیتر سرب در $\text{pH} = 6$ مورد بررسی قرار گرفت. بالاترین جذب هنگامی بدست آمد که مقدار جاذب سنتز شده ۲۰ میلی‌گرم بود. لذا این مقدار به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد که نتایج آن در شکل ۱۱ آمده است. در مقادیر کمتر به دلیل کاهش سطح نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر و کافی نبودن سطح، کاهش جذب مشاهده گردید. در مقادیر بالاتر جاذب، کاهش در جذب مشاهده گردید. دلیل این امر، افزایش سطح نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر و کافی نبودن حجم کوچک ۳ میلی-لیتر از محلول شوینده، جهت واجذب آنالیت می‌باشد.



شکل ۱۱. اثر مقدار نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر بر جذب Pb(II) از ۱۰۰ میلی لیتر محلول اولیه با غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر سرب، محلول شویش ۳ میلی لیتر محلول نیتریک اسید (۰/۰۵ مولار)، زمان جذب ۵ دقیقه، زمان واجذب ۵ دقیقه

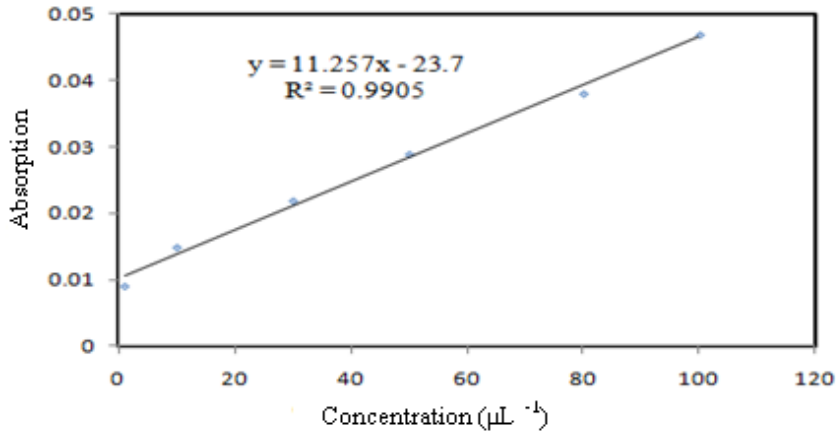
۳-۳-۳- ارقام شایستگی روش پیشنهادی

در این مرحله برای معتبر سازی روش استخراجی انجام شده پارامترهای تجزیه‌ای مانند محدوده خطی، حد تشخیص و فاکتور تغلیظ بررسی شدند. نتایج در جدول ۱ به طور خلاصه نشان داده شده است.

۳-۳-۳-۱- محدوده ی خطی^۱

تعیین محدوده‌ای از غلظت که در آن استخراج گونه‌ها به طور کمی انجام می‌پذیرد و ارتباط خطی بین سیگنال اندازه‌گیری شده و غلظت گونه وجود دارد. برای رسم منحنی کالیبراسیون محلول‌هایی با حجم ۱۰۰ میلی لیتر حاوی غلظت‌های مختلفی از سرب در محدوده‌ی غلظتی ۰/۱ تا ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر (با ۶ غلظت مختلف) ساخته شد و با روش پیشنهادی، استخراج از این محلول‌ها انجام پذیرفت. مشاهده گردید که در محدوده‌ی مورد بررسی منحنی خطی می‌باشد شکل ۱۲.

^۱. Linear Range



شکل ۱۲. منحنی کالیبراسیون در محدوده‌ی غلظتی ۰/۱-۱۰۰ میکروگرم بر لیتر

۳-۳-۲- حد تشخیص^۱

حد تشخیص از تقسیم پایین‌ترین محدوده‌ی غلظتی (۰/۱ میکروگرم بر لیتر) بر ۱۰ محاسبه گردید که برابر ۰/۰۱ میکروگرم بر لیتر بدست آمد.

۳-۳-۳- فاکتور پیش تغلیظ^۲

فاکتور تغلیظ از تقسیم حجم شکست (۴۰۰ میلی‌لیتر) بر حجم محلول شویش (۳ میلی‌لیتر) محاسبه گردید که برابر ۱۳۳/۳۳ بدست آمد.

جدول ۱. معادله رگرسیون، ضریب همبستگی، حد تشخیص روش، فاکتور تغلیظ برای روش استخراج Pb(II) و اندازه‌گیری با روش جذب اتمی شعله

Analyte	Regression Equation	R ²	LOD (میکروگرم بر لیتر)	LR (میکروگرم بر لیتر)	PF
Pb (II) ion	$Y = 11.257X - 23.7$	۰/۹۹۰۵	۰/۰۱	۰/۱ - ۱۰۰	۱۳۳/۳۳

¹. Limit of Detection (LOD)

². Preconcentration Factor (PF)

۳-۴- ارزیابی روش در نمونه‌های حقیقی

جهت بررسی روش پیشنهادی برای استفاده در نمونه‌های حقیقی، پیش تغلیظ و اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های نمک طعام، آب آشامیدنی، رژ لب و برق لب مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲. اندازه‌گیری غلظت سرب و جذب در نمونه‌های حقیقی

ردیف	نمونه	غلظت (میکروگرم برلیتر)	غلظت بدست آمده (میکروگرم برلیتر)	درصد بازیابی (R%)
۱	نمک طعام	-	۱۷/۲	-
		۱۰	۲۶/۸	۹۶
		۵۰	۶۶/۷۹	۹۹/۱۸
۲	آب آشامیدنی	-	۱۰	-
		۱۰	۱۹/۰۹	۹۰/۹
		۵۰	۵۸/۹۰	۹۷/۸۲
۳	رژ لب	-	۵/۹۹	-
		۱۰	۱۵/۶	۹۶
		۵۰	۵۵/۶	۹۹/۲
۳	برق لب	-	۵	-
		۱۰	۱۴/۶	۹۶
		۵۰	۵۴/۶	۹۹/۲

۳-۵- بررسی کاربرد نانو ذرات مغناطیسی پلیمری برای فلزات مختلف

برای بررسی اثرات رقابتی فلزات، فلزات مختلف در محلول تک فلزی مورد مقایسه قرار گرفتند. اثرات رقابتی با ICP مورد بررسی قرار گرفت. در سیستم تک فلزی دیده می‌شود که حذف یون‌های فلزی به ترتیب $\text{Cr}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{As}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ می‌باشد. جذب یون‌های Pb^{2+} و Hg^{2+} در سطح نانو ذرات مغناطیسی پلیمری در مقایسه با سایر یون‌های فلزی به میزان قابل توجهی بالاتر می‌باشد. این گرایش جذب بالا از سرب و جیوه دلالت بر میل قوی‌تر این فلزات به گروه‌های عاملی موجود در جاذب می‌باشد و اینکه تا چه حد یک یون فلزی به گروه‌های عاملی جاذب متصل می‌شود به شکل پیوند کووالانسی یا یونی

بستگی دارد (وانگ و چن^۱، ۲۰۰۶). همچنین یون‌های فلزی همانند اسیدهای لوئیس با پذیرش جفت الکترون از گروه‌های عاملی و لیگاندها عمل می‌کنند.

۳-۶- مقایسه روش پیشنهادی با دیگر روش‌های گزارش شده

بررسی جدول مقایسه‌ای نشان می‌دهد روش ارائه شده در این تحقیق از نظر حد تشخیص، ماکزیم ظرفیت جذب و زمان استخراج کوتاه قابل مقایسه با سایر روش‌های گزارش شده در قبل می‌باشد.

جدول ۳. مقایسه روش پیشنهادی با روش‌های ذکر شده در منابع

Extraction process	Analysis Method	Detection Limit (ng L ⁻¹)	Linear Range (µg L ⁻¹)	PF	Extraction Time (min)	Maximum Capacity (mg g ⁻¹)	Matrix	Reference
MSPE	FAAS	۱۰	۰/۱-۱۰۰	۱۳۳/۳۳	۵	۲۰	Salt, water, lipstick, lip gloss	This work
H ₂ Dz-SCMNPs	ICP-OES	۶۲	۰/۱-۱۰۰	۹۵-۹۹	-	۶۰/۹	environmental water and human hair	Cheng & et al, (2012)
Fe ₃ O ₄ nanoparticle	ICP-OES	۲۰۰-۸۰۰	۰/۱-۴۰۰	۱۱۶-۱۵۰	۱	-	-	Faraji & et al, (2010).
BSCMNPs	ICP-OES	۴۰-۹۰	-	۸۷-۹۶	-	-	-	Suleiman & et al, (2009).
ρ-DMABDmodified nanometer -sized SiO ₂	ICP-OES	۴۰۰-۱۸۰۰	-	۹۷-۱۰۲	-	-	-	Cui & et al, (2006).
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @IIP	FAAS	-	-	-	۳۰	۱۹/۶۱	Tap water, Lake water, River water	Zhang & et al, (2011).
CDpoly- MNPs		-	-	-	۴۵	۶۴/۵	Quality of wastewater before treatment	Badruddoza & et al, (2013).
Fe ₃ O ₄ @APS@AA-co-CA MNPs	FAA	-	-	-	۴۵	۱۶۶/۱	Aqueous solution	Ge & et al, (2012).
MWCNTs	ICP-OES	۱۸۰	-	-	۱۵	۱۷	aqueous medium	Cui & et al, (2012)

¹. Wang & Chen

۴- نتیجه گیری

نتیجه نهایی این تحقیق، سنتز موفقیت آمیز نوع جدیدی از نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر برای میکرواستخراج فلزات سنگین از نمونه‌های محیطی می‌باشد. توزیع مناسب و مورفولوژی تقریباً کروی نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر از مزایای بسیار مهم روش تشریح شده می‌باشد که با تصویر برداری TEM اثبات شد. همچنین خاصیت مغناطیسی نانو ذره پلیمری به وسیله VSM اثبات شد که این خاصیت امکان جداسازی آن به وسیله یک میدان مغناطیسی خارجی را ممکن می‌کند. از سوی دیگر، با توجه به گرایش روز افزون به سمت شیمی سبز و به کارگیری ترکیبات سازگارتر با محیط‌های طبیعی، استفاده از نانوکامپوزیت به کار رفته در این تحقیق می‌تواند به گسترش دانش ما از پلیمرها و کامپوزیت‌های زیست تخریب پذیر و دوستدار محیط زیست منتهی شود. زمینه کاری جالب دیگری که می‌تواند موضوع تحقیقات بیشتر باشد استفاده از نانو ذرات مغناطیسی در بستر پلیمری است که پنجره‌ای وسیع به روی سنتز و شناسایی طیف نامحدوی از نانوکامپوزیت‌های مدرن با خواص منحصر به فرد گشوده خواهد شد که می‌تواند زمینه فعالیت گروه بزرگی از پژوهشگران علاقه‌مند باشد. در نهایت آخرین و مهم‌ترین نتیجه مربوط به راهبرد جامع در مورد توسعه نانوکامپوزیت‌های جدید است. این راهبردها باید نه تنها ویژگی‌های مورد انتظار از مواد را که توسط کاربردهای علمی بعدی حاصل می‌شود، برآورده کند، بلکه باید بر ایمنی مواد از دو جنبه محیط زیستی و سلامتی هم تمرکز کند. آخرین نکته اهمیت زیادی برای توسعه فناوری نانو و علم نانو دارد.

برادران کیال، توحید و جباری، علی. (۱۳۹۱). اندازه‌گیری برخی آلاینده‌های زیست محیطی آلی با استفاده از استخراج فاز جامد توسط نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمرهای قالب مولکولی، دانشکده علوم، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی (رساله کارشناسی ارشد).

آقایی، علی و ملک پور، اکبر. (۱۳۹۰). شناسایی، اندازه‌گیری و توسعه روش‌های تعیین رنگ‌های آزوی سولفونه مصنوعی در نوشیدنی‌ها به روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا و بررسی آنها بر روی نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده. دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان (رساله کارشناسی ارشد).

- Akbarzadeh, A., Mikaeili, H., Zarghami, N., Mohammad, R., Barkhordari A. and Davaran, S. (2012). *Int. J. Nanomed*, 511-526.
- Badruddoza, A.M., Shawon, Z.B., Daniel, T.W.J., Hidajat, K. and Uddin, M.S. (2013) Fe₃O₄/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater, *Carbohydrate Polymers*, 91: 322-332.
- Bai, H., Zhou, Q., Xie, G. and Xiao, J. (2010). Temperature-controlled ionic liquid-liquid-phase microextraction for the pre-concentration of lead from environmental samples prior to flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 80: 1638-1642.
- Bikiaris, D., Vassiliou, A., Pavlidou, E. and Karayannidis, G.P. (2005). Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO₂ nanocomposites prepared by melt mixing, *J. Eur. Polym*, 41: 1965-1978.
- Cheng, G., He, M., Peng, H. and Hu, B. (2012). Dithizone modified magnetic nanoparticles for fast and selective solid phase extraction of trace elements in environmental and biological samples prior to their determination by ICP-OES, *Talanta*, 88: 507-515.
- Chiang, P.C. and Whang, W.T. (2003). The synthesis and morphology characteristic study of BAO-ODPA polyimide/TiO₂ nano hybrid films, *Polymer*, 44: 2249-2254.
- Cole, D.H., Shull, K.R., Rehn, L.E. and Baldo, P.M. (1998). Analysis of the diffusion of nano-size spheres in a polymer matrix, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 136-138: 283-289.
- Cui, Y., Hu, Z.J., Yang, J.X. and Gao, H.W. (2012). Novel phenyl-iminodiacetic acid grafted multiwalled carbon nanotubes for solid phase extraction of iron, copper and lead ions from aqueous medium, *Microchim Acta*, 176:359-366.
- Cui, Y.M., Chang, X.J., Zhai, Y.H., Zhu, X.B., Zheng, H. and Lian, N. (2006). ICP-AES determination of trace elements after preconcentrated with p-dimethylaminobenzaldehyde-modified nanometer SiO₂ from sample solution, *J. Microchem*, 83: 35-41.
- Destree, C. and Nagy, J.B. (2006). Mechanism of formation of inorganic and organic nanoparticles from microemulsions, *Adv. Colloid Interface Sci*, 123-126: 353-367.

- Dineshram, R., Subasri, R., Somaraju, K.R.C., Jayaraj, K., Vedaprakash, L., Ratnam K., Joshi S.V. and Venkatesan, R. (2009). Biofouling studies on nanoparticle-based metal oxide coatings on glass coupons exposed to marine environment, *Colloid Surfaces B: Biointerfaces*, 74: 75-83.
- Djerdj, I., Arcon, D., Jaglicic, Z. and Niederberger, M. (2008). Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles: Short review and doped titanium dioxide as case study for the preparation of transition metal-doped oxide nanoparticles, *J. Solid State Chem*, 181: 1571-1581.
- Faraji, M., Yamini, Y., Saleh, A., Rezaee, M., Ghambarian, M. and Hassani, R. (2010). A nanoparticle-based solid phase extraction procedure followed by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry to determine some heavy metal ions in water samples, *Anal. Chem. Acta*, 659: 172-177.
- Garg, M. and Quamara, J.K. (2001). Effect of high energy ^{238}U ion-irradiation on the dielectric relaxation behavior of Kapton-H polyimide film. Thermally stimulated depolarization current study, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 179: 83-88.
- Garg, M. and Quamara, J.K. (2001). Electrical conduction behavior of high energy ion irradiated Kapton-H polyimide film, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 179: 389-396.
- Ge, F., Li, M.M., Ye, H. and Zhao, B.X. J. (2012). Effective removal of heavy metal ions Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles, *J. Hazard. Mater*, 211-212: 366-372.
- Leroux, F. and Besse, J. P. (2001). Polymer interleaved layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites, *Chem. Mater*, 13: 3507-3515.
- Pandey, J.K., Chu, W.S., Kim, C.S., Lee, C.S. and Ahn, S.H. (2009). Bio-nano reinforcement of environmentally degradable polymer matrix by cellulose whiskers from grass, *Composites: Part B*, 40: 676-680.
- Suleiman, J.S., Hu, B., Peng, H.Y. and Huang, C.Z. (2009). Separation/preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb in environmental samples by magnetic solid-phase extraction with Bismuthiol-II-immobilized magnetic nanoparticles and their determination by ICP-OES, *Talanta*, 77: 1579-1583.
- Wan, J.Q., Meng, X.X., Liu, E.Z. and Chen, K.Z. (2010). Incorporation of magnetite nanoparticle clusters in fluorescent silica nanoparticles for high-performance brain tumor delineation, *Nanotechnology*, 21: 235104-235112.
- Wang, J. and Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review, *Biotechnology Advances*, 24: 427-451.
- Willner, E. and Katz, E. (2003). Magnetic control of electrocatalytic and bioelectrocatalytic processes, *Angew. Chem. Int. Ed*, 42: 4576-4588.
- Wilner, O.I., Shimron, S., Weizmann, Y., Wang, Z.-G., Wilner, I. (2009). Self-Assembly of Enzymes on DNA Scaffolds: En Route to Biocatalytic Cascades and the Synthesis of Metallic Nanowires, *Nano Lett*, 9: 2040-2043.
- Yu, T., Lin, J., Xu, J., Chen, T., Lin, S. and Tian, X. (2007). Novel polyacrylonitrile/Na-MMT/silica nanocomposite: Co-incorporation of two

- different form nano materials into polymer matrix, *Compos. Sci. Technol*, 67: 3219-3225.
- Zhang, G., Feng, J.H., Lu, L.H., Zhang, B.H. and Cao, L.Y. (2010). Fluorescent magnetic nanoprobe: Design and application for cell imaging, *J. Colloid Interface Sci*, 351: 128-133.
- Zhang, M., Zhang, Zh., Liu, Y., Yang, X., Luo, L., Chen, J. and Yao, S. (2011). Preparation of core-shell magnetic ion-imprinted polymer for selective extraction of Pb(II) from environmental samples, *J. Che. Eng*, 178: 443-450.
- Zhang, Y., Gong, S.W.Y., Jin, L., Li, S.M., Chen, Z.P., Ma, M. Gu, N. (2009). Magnetic nanocomposites of Fe₃O₄ /SiO₂-FITC with pH-dependent fluorescence emission, *Chem. Lett*, 20: 969-972.