

A Review of Ion-imprinted Polymer for the Removal and Colorimetric Detection of Lead: Preparation, Mechanism and Application

Leila Peik-Rayekan¹, Nargess Yousefi-Limae^{*2}, Kumars Seifpanahi-Shabani^{*1}

1- Department of Mining Engineering, Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics, Shahrood University of Technology, P. O. Box: 316, Shahrood, Iran.

2- Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 15-06-2024

Accepted: 18-08-2024

Available online: 16-10-2024

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOI: 10.30509/JSCW.2024.167332.1195

Keywords:

Heavy metals

Ion-imprinted polymer

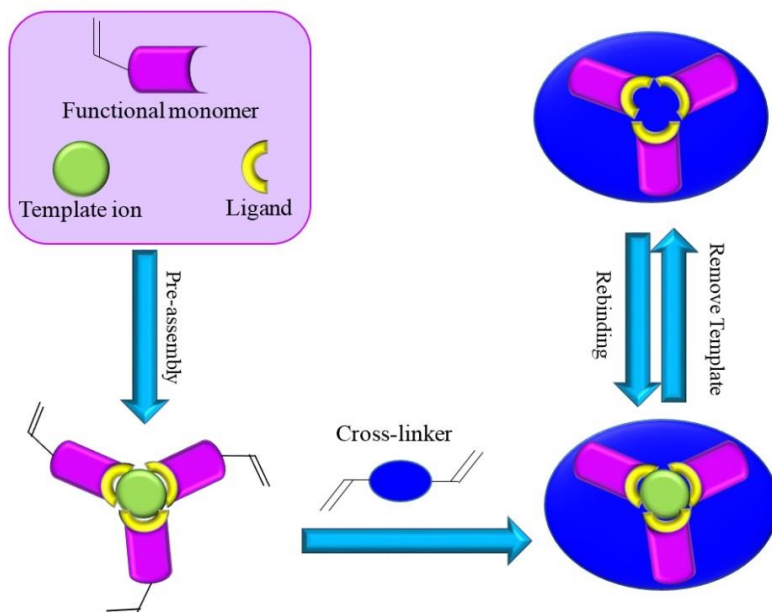
Lead

Adsorption

Colorimetric detection

ABSTRACT

The accumulation of heavy metal ions in ecosystems poses a significant threat to humans and other organisms, leading to various diseases such as cancer, skin diseases, cardiovascular and blood disorders. Therefore, the adsorption and detection of heavy metal ions is constantly needed. The adsorption method is favored due to its flexibility, speed, ease of use, minimal environmental impact, and cost-effectiveness. Among various adsorbents, ion-imprinted polymers (IIPs) have garnered attention for the identification and removal of metal ions due to their high selectivity, significant concentration factor, and robust chemical stability. This study reviews research conducted over the past two decades. The first section covers the primary polymerization methods, components, and techniques used in producing IIPs. The second section delves into synthesis parameters, adsorption performance, and the use of IIPs as sorbents for heavy metals. Additionally, the final section discusses the application of IIPs in the colorimetric detection of heavy metals, particularly lead ions. The use of specific ligands to induce a detectable color change is emphasized as a key factor in this process. The results of this study highlight the successful application of IIPs for both the removal and colorimetric detection of lead ions in aqueous solutions.





مروری بر پلیمرهای قالب یونی در حذف و شناسایی رنگ سنجی سرب: تهیه، سازوکار و کاربرد

یللا پیک رایکان^۱، نرگس یوسفی لیمانی^{۲*}، کیومرث سیف پناهی شعبانی^۳

۱- کارشناسی ارشد، گروه محیط زیست، دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران، صندوق پستی: ۳۱۶.

۲- استادیار، گروه پژوهشی محیط زیست و رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

۳- دانشیار، گروه محیط زیست، دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران، صندوق پستی: ۳۱۶.

چکیده

تجمع یون‌های فلزات سنگین در اکوسیستم‌ها، تهدیدی برای انسان و سایر جانداران می‌باشد و می‌تواند باعث بیماری‌های مختلفی مانند سرطان، بیماری‌های پوستی، قلبی-عروقی و اختلالات خونی شود. بنابراین جذب و شناسایی یون‌های فلزات سنگین به طور مداوم مورد نیاز است. روش جذب به دلیل انعطاف‌پذیری، سرعت و سهولت استفاده، تاثیر کمتر بر محیط‌زیست و هزینه کمتر مورد استقبال قرار گرفته است. از میان انواع جاذب‌ها، پلیمرهای قالب یونی به دلیل انتخاب‌پذیری زیاد، فاکتور تغلیظ بالا و پایداری شیمیایی مناسب، برای شناسایی و حذف یون‌های مختلف فلزی مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مطالعه فهرستی از مطالعات انجام شده طی دو دهه گذشته را مورد بررسی قرار می‌دهد. در بخش اول، روش‌ها، اجزا و روش‌های اصلی سپارش برای تهیه پلیمر قالب یونی توضیح داده شده‌اند و در بخش دوم متغیرهای سنتز، عملکرد جذب و تحلیل پلیمرهای قالب یونی به عنوان جاذب فلزات سنگین ارائه شده‌اند. بعلاوه، با توجه به کاربرد پلیمرهای قالب یونی در تهیه حسگرها، در بخش پایانی، به کاربرد پلیمرهای قالب یونی در شناسایی رنگ سنجی فلزات سنگین از جمله سرب پرداخته خواهد شد که بدین منظور استفاده از لیگاندهای اختصاصی جهت ایجاد تغییر رنگ مناسب از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. لذا، نتایج این تحقیقات حاکی از کاربرد موفقیت آمیز پلیمرهای قالب یونی برای حذف و شناسایی رنگ سنجی کاتیون‌های سرب از محیط‌های آبی می‌باشند.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۵/۲۸

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۳/۰۷/۲۵

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOI: 10.30509/JSCW.2024.167332.1195

واژه‌های کلیدی:

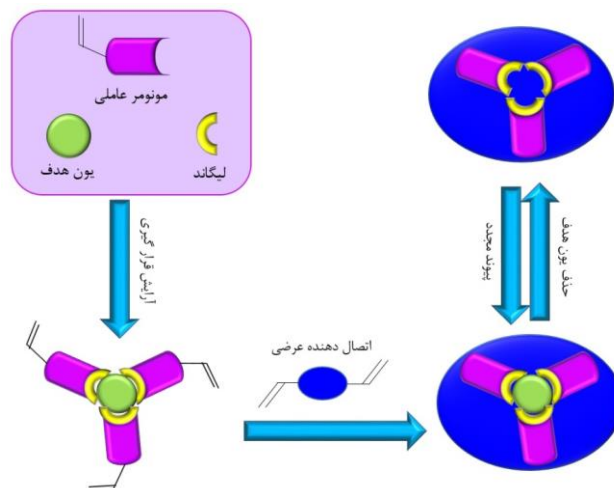
فلزات سنگین

پلیمر قالب یونی

سرب

جذب سطحی

شناسایی رنگ سنجی.



۱- مقدمه

در بسیاری از فرآیندهای صنعتی، مقادیر زیادی از یون‌ها به ویژه یون‌های فلزی، در فرایند تولید استفاده می‌شوند و لذا، به طبع آن، مقادیر زیادی از باقیمانده‌ی این یون‌های فلزی به عنوان پسماند به پساب‌های صنعتی وارد می‌شوند که عدم کنترل و عدم تصفیه خروجی این پسماندها، سبب ایجاد اثرات منفی بر سیستم‌های زیست محیطی می‌گردد (۱).

حضور و تجمع یون‌های فلزی سمی در اکوسیستم‌ها تهدیدی برای انسان و سایر جانداران است و می‌تواند باعث بیماری‌های حاد یا مزمن مختلفی مانند سرطان، بیماری‌های پوستی، قلبی و عروقی، اختلالات خونی و غیره شود. بنابراین کنترل انتشار یون‌های فلزی ضروری است (۲).

اندامگان زنده به مقادیر بسیار کمی از فلزات سنگین مانند آهن، کبالت، مس، منیزیم، مولیبدن، وانادیم، استرنسیم و روی، برای ادامه رشد و بقا نیاز دارند و اگر میزان آن، از حداقل میزان مورد نیاز و ضروری افزایش یابند، باعث اختلال در رشد می‌گردند. سایر فلزات سنگین مانند جیوه، سرب و کادمیم عناصر حیاتی نبوده و اثرات سودمندی بر حیات اندامگان زنده ندارند، به طوری که تجمع آنها در بدن موجودات زنده باعث بیماری‌های خطرناکی می‌شود (۳).

جذب و رهگیری یون‌های فلزات سنگین در محیط‌های آبی به دلیل ماندگاری بالا در اکوسیستم‌ها و توانایی تجمع در موجودات زنده و سمیت بالا به طور مداوم ضروری است (۴). بسیاری از سازمان‌ها در دستورالعمل‌های مربوط به کیفیت آب، مقادیر مجاز برای این فلزات تعیین کرده‌اند (جدول ۱) (۵).

تاکنون روش‌های جذب، تبادل یونی، فن‌آوری جداسازی غشایی، تصفیه شیمیایی و غیره برای حذف یون‌های فلزات سنگین توسعه یافته‌اند. روش‌های سنتی جداسازی فلزات سنگین محلول، نیاز به استفاده از مقادیر زیادی از حلال‌های آلی دارد که علاوه بر افزایش هزینه‌ها، برای سلامت انسان و محیط زیست مضر می‌باشد. این روش‌ها به تدریج با استخراج فاز جامد که به دلیل انعطاف‌پذیری، سرعت و سهولت استفاده، تاثیر کمتر بر محیط زیست، هزینه کمتر به دلیل مصرف کم معرف‌ها و ایمنی بیشتر به دلیل کاربرد مواد کم خطرتر دارند، جایگزین شده‌اند (۸-۶).

اگرچه شناسایی انتخابی هم برای تصفیه پساب و هم رهگیری فلزات سنگین یک مسئله چالش برانگیز است، انجام آن با جاذب‌ها کار دشواری است. گسترش جاذب‌های انتخاب‌پذیر برای تصفیه پساب و بازیابی فلزات سنگین، به تعداد زیادی مکان شناسایی و شکل مناسب نیاز دارد. برای رسیدن به این اهداف، فرایند چاپ مولکولی به عنوان یک فناوری نوظهور برای ایجاد مکان‌های تشخیص انتخابی در یک بستر پلیمری توسعه یافتند (۱۳-۹).

مواد پلیمری مختلفی در زندگی روزمره توسعه یافته است. به منظور تسریع در کاربردهای عملی این مواد و اطمینان از عملکرد مناسب آنها، توجه به ساختار مولکولی و سنتز آنها بسیار مهم است. یک مثال از این موارد، کاربرد موفقیت‌آمیز پلیمرهای قالب یونی در حوزه‌های مختلف علم است. کاربردهای چندگانه پلیمرهای قالب یونی از جمله استخراج انتخابی، جداسازی و سنجش یون‌های فلزی در نمونه‌های مختلف آب، پساب، خاک و مواد غذایی مرزهای جدیدی در تحقیقات گشوده است.

1 Organism

جدول ۱: مقادیر مجاز برخی فلزات سنگین تعیین شده توسط سازمان‌های مختلف (۵).

Table 1: Allowable values of some heavy metals determined by different organizations (5).

Heavy metal	WHO (mg/L)	USEPA (mg/L)	Directive 98/83/ CE (mg/L)	Human health effects
Arsenic	0.01	0.01	0.01	Carcinogenic, skin damage, problems with circulatory systems
Cadmium	0.003	0.005	0.005	Kidney damage, carcinogenic, causes lung fibrosis
Zinc	3	5	-	Stomach cramps, skin irritations, vomiting, nausea, respiratory disorders and mental fever
Mercury	0.006	0.002	0.001	Headache, damage the brain, paralysis, and gum inflammation
Chromium	0.07	0.1	0.05	Nasal and sinus cancers, kidney and liver damage, skin irritation, ulceration, eye irritation and damage
Copper	2	1.3	2	Stomachache, irritation of nose, mouth, and eyes, headaches
Nickel	0.07	0.02	0.02	Causes irritation and allergic reactions and chronic bronchitis, reduced lung function, cancer of the lungs, intestinal cancer
Lead	0.01	0.015	0.01	Carcinogenic, anemia, abdominal, muscle and joint pains, kidney problems, and high blood pressure
Silver	0.1	0.1	-	Causes pigmentation of the skin and/or of the eyes

موادی سنتزی به نام مواد قالب (چاپگر) مولکولی را که اغلب دارای پایداری شیمیایی و فیزیکی مناسبی می‌باشند، تهیه کرد. به عبارت دیگر در این روش شکل مولکول هدف در حافظه پلیمر ثبت شده و در مراحل بعد قابل شناسایی مجدد است. برای اولین بار روش قالب مولکولی توسط وولف و همکارانش در سال ۱۹۷۲ مورد بررسی قرار گرفت. این گروه برای تهیه پلیمر قالب مولکولی از قندهای مخصوص یا مشتقات آمینو اسید دارای عامل‌های پلیمرشونده مانند وینیل فنیل برومات استفاده کرده‌اند. پس از انجام پلیمری شدن، ذرات قند توسط آبکافت شکسته شده و پلیمر حاصله به عنوان پلیمر قالب مولکولی به کار برده شدند (۱۷).

یکی از انواع پلیمرهای فاز جامد شبیه پلیمرهای قالب مولکولی، پلیمرهای قالب یونی هستند که به وسیله تشکیل کمپلکس بین یون فلزی با لیگاند مناسب و سپس بسپارش در بستر مونومر- اتصال‌دهنده عرضی تهیه می‌شوند. پلیمرهای قالب یونی برای اولین بار توسط نیشیده^۵ در سال ۱۹۷۴ به کار گرفته شدند. نیشیده با استفاده از ۱ و ۴- دی برومو بوتان و ۴- وینیل پیریدین به عنوان اتصال‌دهنده عرضی و کاتیون‌های فلزی مختلف مانند Zn، Ni، Hg، Fe، Cu و Co به عنوان یون هدف، پلیمر قالب یونی را سنتز کردند که دارای انتخاب‌پذیری برای یون هدف خاصی بودند (۱۸). شکل ۱، راهبردهای به‌کاررفته در تهیه پلیمرهای قالب یونی از گذشته تاکنون را نشان می‌دهد (۱۹).

پلیمرهای قالب یونی به وسیله تشکیل کمپلکس بین یون فلزی با لیگاند مناسب و سپس بسپارش در بستر مونومر- اتصال‌دهنده عرضی^۱ تهیه می‌شوند. پلیمرهای قالب یونی به دلیل انتخاب‌پذیری زیاد، عامل تغلیظ بالا و پایداری شیمیایی مناسب، برای حذف و پیش تغلیظ یون‌های مختلف معدنی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند (۱۶-۱۴). در سال‌های اخیر، تعداد محدودی از بررسی‌ها با دیدگاه‌های مختلف در مورد پلیمرهای قالب یونی منتشر شده است. بررسی حاضر برای طبقه‌بندی متغیرهای تجربی مربوط به سنتز پلیمرهای قالب یونی و کاربرد آنها به عنوان جاذب برای جداسازی انتخابی فلزات سنگین در محلول و همچنین، طراحی و کاربرد اختصاصی این پلیمرها در شناسایی رنگ‌سنجی با تمرکز ویژه بر فلز سرب منتشر شده است.

۲- پلیمر قالب یونی

طی دهه‌های گذشته، قالب زنی مولکولی یکی از مهم‌ترین و موثرترین روش‌ها در سنتز مواد با قابلیت‌های گزینش‌پذیری مولکولی بوده است. در این سیستم ابتدا به مولکول هدف اجازه داده می‌شود تا با یک یا چند نوع گروه عاملی در مرحله پیش‌آرایی، تشکیل پیوند دهد. در مرحله بعدی قفل کردن این برهم‌کنش‌ها منجر به تشکیل بستری با جایگاه‌های شناسایی گزینش‌پذیر برای مولکول هدف می‌شود. به وسیله این فرآیند می‌توان با تقلید از طبیعت به طور ساده، اما موثر،

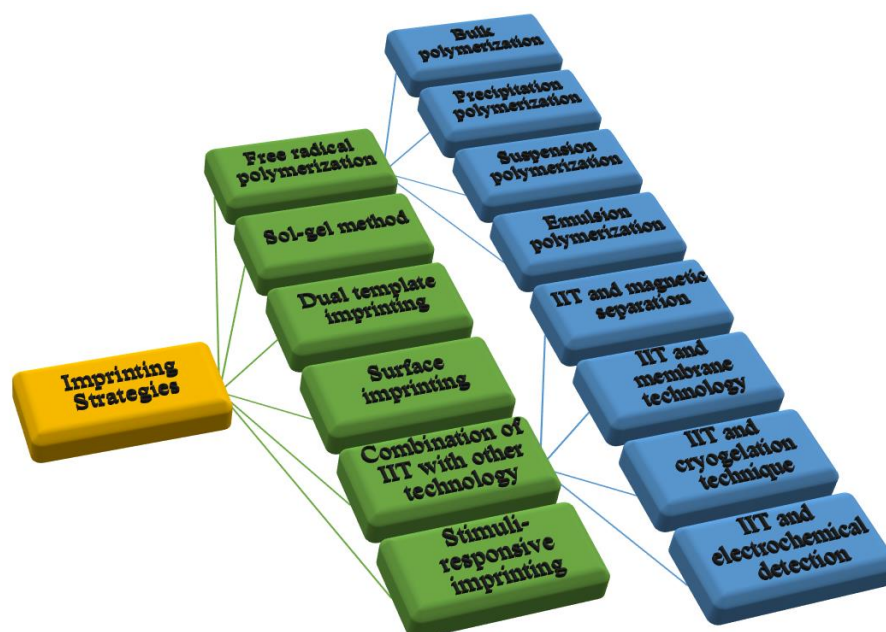
⁴ Hydrolysis

⁵ Nishide

¹ Cross linker

² Molecular Imprinting

³ Wulff



شکل ۱: راهبردهای به‌کاررفته در تهیه پلیمرهای قالب یونی (۱۹).

Figure 1: Strategies used for the preparation of IIPs materials (19).

۱-۲- چگونگی تهیه پلیمر قالب یونی

سنتر پلیمرهای قالب یونی در ۳ مرحله اتفاق می‌افتد. پلیمرهای قالب یونی از واکنش هم‌سپارش آبین مونومر عاملی و اتصال‌دهنده عرضی در حضور یک یون قالب، به صورت یک شبکه سه بعدی پلیمری با اتصال عرضی قوی حاصل می‌شوند. در این مرحله ضروری است لیگاند و مونومر انتخاب شود که بتواند کمپلکس پایدار و مناسب با یون هدف تشکیل دهد. اهمیت این امر بدان دلیل است که پیوند بهتر و مناسب تر باعث به وجود آمدن مکان‌های خوب و پایدار در پلیمر نهایی می‌شود.

اجزا دیگر این سیستم یعنی اتصال‌دهنده عرضی، آغازگر بسپارش و حلال هر کدام اثر به سزایی در ساختار و کارایی پلیمر دارند. در واقع، از پلیمرهای قالب یونی به عنوان قفل و کلید یاد می‌شود و پیش از آن که پلیمر قالب یونی برای مطالعات جذب مورد بررسی قرار گیرد، لازم است که یون هدف از بستر پلیمر خارج شود که نتیجه آن ایجاد مکان‌های پیوندی با شکل و اندازه و ابعاد یون قالب می‌باشد. بنابراین این مواد تهیه شده حاوی مکان‌های تشخیصی ویژه‌ای هستند که قادرند به صورت بسیار انتخابی با یون قالب نسبت به سایر یون‌ها با ابعاد مشابه پیوند مجدد برقرار کنند. در نهایت لازم است که پلیمر شسته شده تا واکنشگرهایی که در واکنش شرکت نکرده‌اند، از سیستم خارج شوند (۲۲-۲۰).

۱-۱-۲- انتخاب هدف سنجیدنی^۲

در تمام فرآیندهای قالب زنی، مولکول یا یون هدف از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در واقع مولکول یا یون هدف سازمان‌دهی گروه‌های عاملی متصل به مونومرها را بر عهده دارد. مهمترین عاملی که در تعیین مولکول هدف وجود دارد، این است که مولکول هدف باید طی فرایند بسپارش مقاوم باشد، زیرا معمولاً بسپارش رادیکالی در دمای بالا صورت می‌گیرد، مولکول هدف باید دارای پایداری حرارتی باشد، در غیر این صورت ممکن است تغییر ماهیت دهد (۲۲-۲۰).

۲-۱-۲- لیگاندا

لیگاندها به شدت بر خواص نهایی پلیمرهای قالب یونی به عنوان عامل اساسی در تعامل بین پلیمر و یون هدف تاثیر می‌گذارند. این بر هم کنش به طور عمده از طریق چنگالشی^۳ یونی به دلیل اهدای یک یا چند جفت الکترون تنها توسط لیگاند اتفاق می‌افتد. به همین دلیل، مناسب‌ترین مولکول‌ها برای این نقش به وسیله حضور چندین گروه چنگالشی‌کننده با هترواتم‌های اهداکننده الکترون مانند اکسیژن، نیتروژن، گوگرد و فسفر مشخص می‌شوند (۲۲-۲۰).

۳-۱-۲- مونومر عاملی^۵

مونومرهای عاملی باید به گونه‌ای انتخاب شوند که بتوانند پیوندهای ضعیفی مثل پیوندهای هیدروژنی که برگشت‌پذیر هم باشند، با مولکول هدف ایجاد کنند و معمولاً در نسبت بیشتری نسبت به مول‌های هدف سنجیدنی استفاده می‌شوند. ساده‌ترین روش تهیه پلیمر قالب یونی شامل استفاده از مونومرهای تجاری همانند ۱- وینیل ایمیدازول، ۴- وینیل پیریدین، انواع مونومرهای آکریلاتی و غیره است (۲۲-۲۰).

۴-۱-۲- اتصال‌دهنده عرضی

یک اتصال‌دهنده عرضی برای تهیه پلیمر قالب یونی مورد نیاز است. نقش اصلی این ترکیب تشکیل کوپلیمر با مونومرهای دیگر برای ایجاد یک شبکه سه بعدی و تثبیت حفره‌های تشکیل شده است. پرکاربردترین اتصال‌دهنده عرضی اتیلن گلیکول دی متیل آکریلات (EGDMA) است که در اکثر آثار ذکر شده وجود دارد. اتصال‌دهنده‌های عرضی جایگزین مورد استفاده، دی وینیل بنزن (DVB)، تری متیل پروپان تری آکریلات (TMPTA)، تترا اتوکسی سیلان (TEOS)، و گلو تار آلدهید هستند (۲۲-۲۰).

۵-۱-۲- حلال^۶

تهیه پلیمر قالب یونی، همیشه شامل استفاده از یک حلال است که تمام اجزای دیگر در آن محلول باشند. نقش مهم حلال عمل منفذی در ساختار پلیمر است. این ماده حلال یا پروژن نام دارد که بدون شک وجود یک ساختار متخلخل امکان افزایش سطح در معرض یون هدف را فراهم می‌کند و در نتیجه راندمان جذب افزایش می‌یابد. حلال‌های غیرقطبی شامل تولون و کلروفرم و قطبی‌ها شامل اتانل، متانل، ۲-متوکسی اتانل، استن، دی متیل فرمامید (DMF)، دی متیل سولفوکسید (DMSO) و تترا هیدرو فوران (THF) می‌باشند. برای تهیه پلیمرهای قالب یونی، معمولاً از حلال‌های آلی استفاده می‌شود. قطبیت حلال نقش مهمی در تعامل بین یون هدف و لیگاند ایفا می‌کند و بنابراین بر انتخاب‌پذیری و خواص نهایی پلیمر موثر است (۲۲-۲۰).

۶-۱-۲- آغازگر^۷

وظیفه اصلی آغازگر تولید رادیکال‌هایی است که امکان بسپارش را برای شروع فراهم می‌کند. معمولاً از آزوبیس ایزوبوتیرو نیتریل (AIBN) به لطف دمای تجزیه‌ای آن (حدود ۶۵°C) که آن را تقریباً با تمام

⁵ Functional monomer⁶ Porogen⁷ Initiator¹ Copolymerization² Analyte³ Ligand⁴ Chelation

نظر اندازه مناسب هستند، ذراتی در ابعاد حدود ۱۰۰ میکرومتر به دست آید. اما افزودن عوامل تثبیت‌کننده و زمان نسبتاً طولانی این واکنش مانع انتشار گسترده این روش شده و در حال حاضر این روش یک روش ثانویه برای تولید پلیمر قالب یونی است (۲۹، ۳۰).

در روش اسپارش رسوبی در حضور مازاد حلال اسپارش صورت می‌پذیرد. هم‌زمان با پیشرفت اسپارش زنجیره‌های رشدیافته پلیمر در فاز مایع غیر قابل حل گشته و رسوب می‌کند. ذرات کروی با ابعاد در حد میکرومتر و حتی نانومتر با استفاده از این روش با کنترل مناسب متغیرهای تاثیرگذار می‌تواند حاصل شود (۳۱).

۲-۲-۳- اسپارش به روش سوسپانسیون و امولسیون^۳

در اسپارش سوسپانسیون و امولسیون مخلوط اولیه واکنش به طور ناهمگن می‌باشد و شامل یک فاز پیوسته غالب و یک فاز پراکنده می‌باشد (۳۲، ۳۳). در اسپارش سوسپانسیون، سنتز پلیمر چاپ شده یونی در داخل فاز پراکنده که شامل مونومرها، آغازگر، یون هدف و حلال می‌باشد، انجام می‌شود که می‌توان آن را به عنوان مجموعه‌ای از ریز راکتورها در نظر گرفت که در آن‌ها اسپارش توده‌ای انجام می‌شود. این فرآیند نیازمند یک مکانیسم هم‌زدن پیوسته جهت حفظ تعلیق ذرات در فاز پیوسته می‌باشد. در این روش ذرات پلیمری کروی با ابعاد چند صد میکرومتر (۲۵۰-۵۵۰ μm) به دست می‌آید (۳۴، ۳۵).

در اسپارش امولسیون، فاز پیوسته یک محلول آبی است. در این روش از یک امولسیفایر روغن در آب استفاده می‌شود که یک مونومر آب‌گریز را در آب پراکنده می‌کند. فاز پیوسته شامل آغازگر که رادیکال‌ها را تولید می‌کند، می‌باشد و با ادامه واکنش یک رابط بزرگ آب-نفت به دلیل تشکیل هسته‌های جدید پلیمری و رشد آن‌ها تشکیل می‌شود. به همین دلیل وجود یک عامل تثبیت‌کننده که می‌تواند توسط هسته‌های در حال رشد جذب شود و از انعقاد آن‌ها جلوگیری کند، ضروری است. همچنین دلیل اصلی که از این روش تقریباً استفاده نمی‌شود، یک مرحله تصفیه اضافی برای حذف ماده سطح‌فعال از ذرات پلیمر مورد نیاز است. این روش اجازه می‌دهد که اندازه ذرات به طور عالی کنترل شود (۳۶-۳۸).

در اسپارش امولسیون مقدار ماده سطح‌فعال استفاده شده نسبت به روش سوسپانسیون بیشتر بوده و منجر به تشکیل مایسل^۴ می‌شود. آغازگرهای به کار رفته در این روش محلول در آب می‌باشند و قادرند ذرات پخش‌شده در محلول و خارج از مایسل‌های تشکیل‌شده را اسپارش نمایند. با پیشرفت اسپارش این قطرات، ذرات دیگر به تدریج از مایسل خارج شده و بسپار می‌شوند. اندازه ذرات تشکیل شده در حدود ۰/۵ تا ۲ میکرومتر می‌باشد و توزیع همگنی به وجود می‌آید (۳۸).

حلال‌های رایج سازگار می‌کند، استفاده می‌شود (۲۲-۲۰).

۲-۲-۲- روشهای مختلف تهیه پلیمرهای قالب یونی

۱-۲-۲- اسپارش به روش توده‌ای

روش رایج برای تشکیل پلیمرهای قالب مولکولی، اسپارش توده‌ای می‌باشد. اسپارش توده‌ای از مخلوط کردن تمامی ترکیبات (مونومر عاملی، مولکول یا یون هدف، اتصال‌دهنده عرضی، آغازگر) در غیاب حلال آلی صورت می‌پذیرد. پلیمر حاصله باید آسیاب و سرند شود تا ذرات با توزیع و اندازه‌ی مناسب حاصل شوند. روش اسپارش توده‌ای ساده و سریع می‌باشد و نیاز به مهارت بالای آزمایشگاهی جهت سنتز پلیمر ندارد. اما فرایند آسیاب و سرند کردن پلیمر سنتز شده بسیار پرزحمت می‌باشد و در نهایت ممکن است قسمت اعظم پلیمر از بین برود و یا فضاهای ناهمگن و ناهماهنگ ایجاد شود (۲۳).

۲-۲-۲- اسپارش رسوبی و پراکنشی^۲

اسپارش رسوبی یک روش پرکاربرد برای سنتز پلیمر قالب یونی است. قبل از شروع سنتز مخلوط واکنش که متشکل از یک فاز شامل مونومرها، یون هدف و آغازگر می‌باشد، همه در حجم قابل توجهی از حلال حل می‌شوند. این روش مستلزم آن است که پلیمر نهایی در مخلوط واکنش نامحلول باشد. هنگامی که اسپارش شروع می‌شود، هسته‌های پلیمری شروع به تشکیل می‌کنند و رشد را ادامه می‌دهند و با افزودن مونومرهای دیگر از فاز پیوسته اسپارش ادامه می‌یابد (۲۵، ۲۴).

تفاوت این روش با اسپارش توده‌ای در مقدار حلال می‌باشد که در این روش، حلال در مقایسه با اجزای دیگر بیشتر استفاده می‌شود. استفاده از مقدار بالای حلال گرچه از نظر هزینه مناسب نیست اما سبب می‌شود که مشکلات گرانی و اتلاف گرما که مشکل عمده اسپارش توده‌ای می‌باشد، برطرف شود. دلیل گسترش این روش امکان کنترل ساختار پلیمرهاست که در نتیجه، می‌توان، پلیمر قالب یونی را به شکل دانه‌های میکرومتری یا نانومتری سنتز کرد. بنابراین برای استفاده در کاربردهای رایج در زمینه جداسازی و تشخیص یون‌های فلزی مناسب است (۲۶-۲۹).

اسپارش پراکنشی دومین روش اسپارش همگن است. مشابه آنچه در اسپارش رسوبی اتفاق می‌افتد، قبل از شروع سنتز تمام واکنش‌دهنده‌ها در یک فاز حل می‌شوند. از نظر واکنش‌دهنده‌ها، تفاوت اصلی این روش با روش اسپارش رسوبی در استفاده از یک عامل تثبیت‌کننده با هدف جلوگیری از انعقاد گرانول‌های پلیمری ناپایدار می‌باشد. این روش اجازه می‌دهد تا ذراتی که هم از نظر شکل و هم از

³ Suspension and emulsion polymerization

⁴ Micelles

¹ Bulk polymerization

² Precipitation and dispersion polymerization

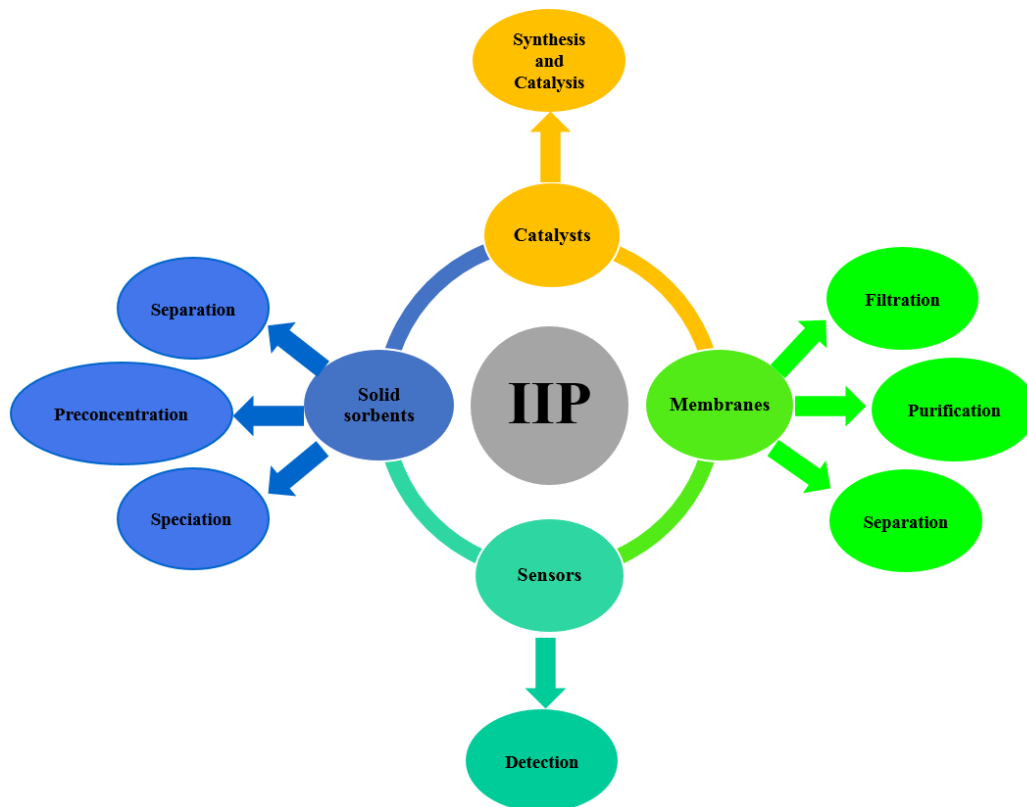
مزیت کلیدی پلیمرهای قالب مولکولی/ یونی در مقایسه با سایر جاذب‌ها (آلی-معدنی غیرپلیمری)، انتخاب-پذیری آنهاست. بدین ترتیب که حفره‌های ایجاد شده در بستر پلیمری، امکان شناسایی و اتصال انتخابی مولکول/یون هدف را حتی در مخلوط‌های پیچیده حاوی مولکول/یون‌های مشابه فراهم می‌کند. این گزینش‌پذیری به لطف شکل مکمل و گروه‌های عاملی حفره‌ها به دست می‌آید که برهم‌کنش‌های خاصی مانند پیوند هیدروژنی، نیروهای واندروالس و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی را امکان‌پذیر می‌کند. بنابراین، متناسب با نوع آلاینده، امکان طراحی و ایجاد گروه‌های عاملی خاص بر روی پلیمرهای قالب یونی/مولکولی وجود دارد. از معایب پلیمرهای قالب مولکولی/یونی، می‌توان به زمان بر بودن و طولانی بودن فرایند تهیه آنها اشاره نمود. همچنین، با توجه به اینکه مکان‌های شناسایی/جذب در داخل بستر پلیمری تشکیل می‌شود، ایجاد تعداد کم این مکان‌ها، سبب کاهش ظرفیت جذب خواهد شد که این مشکل با ایجاد مکان‌های سطحی شناسایی/جذب بر روی پلیمرها و در نتیجه افزایش تعداد این مکان‌ها قابل جبران می‌باشد (۴۰).

۳-۲- کاربرد پلیمرهای قالب یونی

اگرچه برخی گزارش‌ها در مورد کاربرد تجاری پلیمرهای قالب یونی وجود دارد، به دلیل برخی مشکلات مربوط به عملکرد پلیمرهای قالب یونی در محیط آبی، فناوری پلیمر قالب یونی از نظر تجاری هنوز در دسترس نیست. در حال حاضر کاربرد پلیمرهای قالب یونی شامل کاتالیزور، استخراج انتخابی، جداسازی و حذف آلاینده‌های یونی از نمونه‌های زیست‌محیطی و زیست‌پزشکی، سنجش یون‌های فلزی و حسگرها است (شکل ۲) (۳۹). در این مطالعه، به طور اختصاصی، به دو کاربرد پلیمرهای قالب یونی در حذف و شناسایی یونهای سرب پرداخته خواهد شد.

۳-۲-۱- کاربرد پلیمرهای قالب یونی در حذف سرب

در این بخش، برخی از مطالعات انجام شده توسط محققان مختلف در خصوص کاربرد پلیمرهای قالب یونی در حذف کاتیون‌های سرب ذکر خواهد شد. از آنجا که حذف انتخابی کاتیون‌ها در فرایندهای زیست‌محیطی دارای اهمیت می‌باشد، لذا، در این مطالعه، کاتیون سرب به عنوان یکی از آلاینده‌های زیست‌محیطی بررسی می‌شود.



شکل ۲: کاربردهای پلیمرهای قالب یونی (۳۹).

Figure 2: Applications of ion-imprinted polymer (39).

بوتیرونیتریل به عنوان آغازگر، دی فنیل کربازون به عنوان لیگاند، استونیتریل به عنوان حلال و نیترات سرب به عنوان یون هدف استفاده شد که با استفاده از روش اسپارش توده‌ای انجام شد. یون‌های قالب سرب توسط محلول ۲ مولار اسید کلریدریک به عنوان محلول شستشو دهنده از بستر پلیمر حذف شدند. غلظت سرب توسط اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله‌ای تعیین شد. بهترین pH ماکزیمم ۶ بود. جذب و جذب یون‌های سرب از ذرات پلیمر قالب یونی، خیلی سریع و در مدت زمان ۵ دقیقه اتفاق افتاد. در روش پیشنهاد شده، بیشترین توانایی جذب پلیمر چاپ‌شده یونی $75/4 \text{ mg g}^{-1}$ و حد تشخیص $0/42 \text{ mL}^{-1}$ ng به دست آمد.

گائو^۱ و همکارانش (۴۵)، یک پلیمر قالب یونی مغناطیسی عامل‌دار شده با گروه SH- برای حذف انتخابی یون سرب از محلول‌های آبی به وسیله روش چاپ سطحی با فرآیند سل-ژل با استفاده از ۳- مرکاپتوپروپیل تری متوکسی سیلان به عنوان مونومر و تترا اتیل اورتوسیلیکات به عنوان اتصال‌دهنده عرضی و سرب به عنوان یون هدف سنتز کردند. پلیمر قالب یونی مغناطیسی به وسیله روش‌های طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی نشر میدان (EDS) تعیین ساختار شدند. پلیمر قالب یونی توانایی و انتخاب‌پذیری بالاتری نسبت به پلیمر چاپ‌شده یونی از خود نشان داد. تاثیر غلظت اولیه سرب و pH بر روی توانایی جذب پلیمر قالب یونی بررسی شد. داده‌های آزمایش بر ایزوترم لانگمویر منطبق شد و بیشترین مقدار جذب با استفاده از ایزوترم لانگمویر $32/58$ و $16/5$ برای پلیمر چاپ شده و چاپ نشده مولکولی به ترتیب به دست آمد. مطالعات سینتیک نشان داد که فرآیند جذب از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم با ضریب همبستگی $R^2=0/9982$ تبعیت می‌کند. فاکتور جدایش برای Pb/Cu, Pb/Zn, Pb/Co به ترتیب $50/54$ ، $52/14$ و $37/39$ به دست آمد (شکل ۳).

آو^۲ و همکارانش (۴۶)، یک پلیمر قالب یونی جدید با استفاده از یون سرب به عنوان یون هدف، ۲- آلایل سولفور (نیکوتینیک اسید) به عنوان مونومر عاملی به وسیله روش اسپارش رسوبی سنتز کردند. بیشترین ظرفیت پلیمر قالب یونی برای جذب سرب در زمان ۱۶ دقیقه اتفاق افتاد و فرآیند جذب منطبق بر مدل سینتیک مرتبه دوم بود. بیشترین ظرفیت جذب پلیمر قالب یونی برابر $29/67 \text{ mg g}^{-1}$ بدست آمد که در حدود ۳ برابر پلیمر چاپ‌شده یونی می‌باشد و جذب با مدل ایزوترم لانگمویر توصیف گردید. تست کاربرد ذرات برای پساب نشان داد که پلیمر قالب یونی توانایی حذف سرب تا ۹۷ درصد را دارد.

سرب^۱ یک عنصر شیمیایی با عدد اتمی ۸۲ و نشان شیمیایی Pb است. این فلز سنگین، چگالی بالا و نقطه ذوب بسیار پایینی در مقایسه با سایر فلزات داشته و فلزی نرم است. سرب عنصری سمی و شکل‌پذیر است که دارای رنگ خاکستری کدر می‌باشد.

این ماده از رسانایی الکتریکی پایینی برخوردار است و در میان عناصر پایدار دارای بالاترین عدد اتمی است. سرب به آسانی از کان‌سنگ‌ها قابل استخراج است. سرب حداقل از ۷۰۰۰ سال پیش مورد استفاده بشر می‌باشد. در سال ۲۰۱۴ حدود ۱۰ میلیون تن سرب در سراسر جهان تولید شد که بیش از نیمی از این مقدار حاصل بازیافت و استفاده مجدد از این فلز بود. این فلز در حالت عنصری پس از آهن، آلومینیم، مس و روی بیشترین کاربرد را دارد. در اواسط دهه ۸۰ تغییر مهمی در الگوهای استفاده از سرب به وجود آمد. بیشتر این تغییر ناشی از پیروی از مصرف‌کنندگان سرب آمریکا از قوانین زیست محیطی بود که به طرز قابل ملاحظه‌ای استفاده از سرب را در محصولات به جز باتری از جمله بنزین، رنگ، اتصالات و سیستم‌های آبی کاهش داده یا حتی حذف کردند (۴۱).

سرب، سی و هشتمین عنصر فراوان در پوسته زمین است. امروزه معمولاً سرب در کانی‌های همراه با روی، نقره و مس یافت می‌شود. ماده معدنی اصلی سرب گالن (PbS) است که حاوی ۸۶/۶ درصد سرب می‌باشد. سایر کانی‌های مختلف و معمول آن سروریت (PbCO_3) و انگلیزیت (PbSO_4) می‌باشند. اما بیش از نیمی از سربی که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرد، بازیافتی می‌باشد (۴۲).

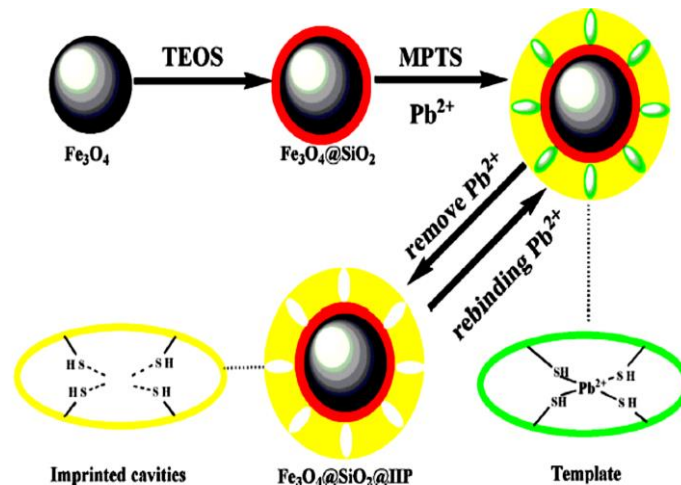
سرب فلزی سمی است که حتی در غلظت‌های پایین به دستگاه عصبی آسیب رسانده و موجب بیماری‌های خونی و مغزی می‌شود. تماس طولانی با این فلز یا نمک‌های آن می‌تواند باعث بیماری‌های کلیه و دردهای شکمی شود. میزان حداقل ۵ میکروگرم سرب در هر دسی لیتر خون کودکان سبب اثرات سو بر بهره هوشی خواهد شد. تماس با سرب در کودکان می‌تواند منجر به اختلال تمرکز و پرخاشگری شود. از سوختن هر لیتر بنزین سرب‌دار $0/32$ گرم سرب وارد هوا می‌شود که ۱۰ درصد آن روی سطح خیابان‌ها ریخته می‌شود. به طور متوسط یک اتومبیل در حدود ۱ کیلوگرم در سال از خود سرب تولید می‌کند. از سال ۲۰۱۴ تولید سرب در سراسر جهان به دلیل استفاده از باتری‌های اسید-سرب در حال افزایش است (۴۳).

در دو دهه گذشته، افراد مختلفی به طور گسترده به موضوع سنتز و کاربرد پلیمرهای قالب یونی برای یون سرب پرداخته‌اند. باقری و همکارانش (۴۴)، پلیمر قالب یونی جدیدی برای سرب تهیه کردند که از ۲- وینیل پیریدین به عنوان مونومر عاملی، اتیلن گلیکول دی متاکریلات به عنوان اتصال‌دهنده عرضی، ۲و۲ - آزوبیس ایزو

³ Ao

¹Lead

²Guo



شکل ۳: مسیر سنتز $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@IIP$ (۴۴).

Figure 3: Synthesis route of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@IIP$ (44).

وسيله ۲ و ۲-آمینو-فنیل-۱H-بندیمیدازول و ۴-وینیل پیریدین به عنوان لیگاند و مونومر عاملی سنتز شد. برای تعیین بهینه متغیرها از روش طراحی باکس بنکن استفاده شد. این حسگر با سنجش الکتروشیمیایی با حد تشخیص 0.05 mg mL^{-1} می‌باشد.

لوپز^۳ و همکارانش (۴۹)، سنتز موفقیت‌آمیز پلیمر قالب یونی جدید برای سرب بر اساس رودیزونات به عنوان لیگاند به وسیله روش رسوبی را گزارش کردند. ۳ مونومر عاملی آلایل آمید (ALLY)، آکریل آمید متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPSA) و اسید آکرلیک (ACRY) به وسیله روش تئوری تابع چگالی^۴ (DFT) انتخاب شدند. مواد سنتز شده برای حذف انتخابی سرب از محلول‌های آبی تهیه شدند و به وسیله روش طیف نورسج جذب اتمی شعله‌ای (FAAS)، طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تعیین ساختار شدند. نتایج آزمایش‌های جذب دلالت بر این دارد که توانایی جذب برای پلیمر قالب یونی تهیه‌شده با آکریل آمید متیل پروپان سولفونیک اسید با مقدار 51.84 g^{-1} بیشتر از پلیمر قالب یونی با اسید آکرلیک با مقدار 31.02 و پلیمر قالب یونی با آلایل آمید با مقدار 12.90 mg g^{-1} می‌باشد. مطالعات سینتیک نشان داد که فرآیند جذب از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و ایزوترم جذب برای داده‌های آزمایش بر ایزوترم تمکین انطباق دارد. بر اساس کاربرد پلیمر قالب یونی تهیه‌شده با آکریل آمید متیل پروپان سولفونیک اسید، ضریب وابستگی انتخاب‌پذیری برای سرب در حضور Fe ، Co ، Zn ، Ni و Cu در محدوده ۱۲۸-۸۹ به دست آمد. استفاده از ذرات پلیمر قالب یونی تهیه‌شده با آکریل آمید متیل پروپان سولفونیک اسید نشان داد که نرخ بازیابی سرب از نمونه‌های رودخانه تقریباً نزدیک ۱۰۰ درصد می‌باشد.

لندارانی^۱ و همکارانش (۴۷)، یک پلیمر قالب یونی مغناطیسی جدید برای پیش تغلیظ سرب از نمونه‌های واقعی سنتز کردند. ابتدا نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 سنتز شد. در ادامه ذرات مغناطیسی توسط ۳-وینیل تری اتوکسی سیلان عامل‌دار شد.

در نهایت پلیمر قالب یونی بر روی Fe_3O_4 عامل‌دار شده سنتز شد. پلیمر سنتز شده با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی نشر میدان (EDX)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نظر فیزیکی و ساختاری تعیین ساختار شد. اثرمتغیرهای مختلف مثل pH نمونه، ترکیب شستشو دهنده و زمان جذب و واجذب و حجم نمونه بررسی شد. تحت شرایط $\text{pH} = 7$ و اسید کلریدریک ۲ مولار به عنوان شستشو دهنده و زمان جذب ۱۰ دقیقه، زمان واجذب و واجذب ۱۶ دقیقه و حجم نمونه ۱۰۰ میلی لیتر، حد تشخیص 0.071 mg L^{-1} و بیشترین مقدار جذب 128 mg g^{-1} به دست آمد. سرانجام کاربرد این روش به وسیله آنالیز نمونه‌های آب و چند محصول کشاورزی مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۲-۲- کاربرد پلیمرهای قالب یونی در شناسایی سرب

مطالعات بسیار اندکی در خصوص کاربرد پلیمرهای قالب یونی در تهیه و سنتز حسگرها برای شناسایی سرب انجام شده است. لذا، تهیه حسگرهای بر پایه پلیمرهای قالب یونی برای شناسایی سرب از جمله موضوعاتی است که بسیار جای توجه دارد. دهاقین و همکارانش (۴۸)، کاربرد حسگر انتخابی جدید برای سرب بر اساس پلیمر قالب یونی در تعیین مقادیر کم سرب در آب طبیعی و آب میوه بر اساس روش اختلاف پالس ولتامتری^۲ (DPV) را بررسی کردند. یک پلیمر قالب مغناطیسی انتخابی و جدید به

³ Lopez

⁴ Density functional theory

¹ Landarani

² Differential Pulse Voltammetry

۳- چشم انداز و نتیجه گیری برای آینده

در سال‌های اخیر پیشرفت‌های زیادی در زمینه تولید مواد جاذب برای استخراج فلزات سنگین انجام شده است که همراه با گسترش تولید پلیمرهای قالب یونی می‌باشد.

در این مطالعه، مروری کلی بر روش‌های تهیه، ترکیبات و سایر متغیرهای موثر در تهیه این مواد انجام شده است. چند متغیر عملیاتی جهت بررسی کارایی این جاذب‌ها از جمله pH، زمان تماس با یون هدف، غلظت اولیه، دما و انتخاب‌پذیری نسبت به یون‌های مزاحم، مقادیر ایزوترم و سینتیک مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در این مطالعه ۵۱ مقاله پژوهشی مورد بررسی قرار گرفته و کارایی بالای استفاده از پلیمرهای قالب یونی در حذف فلزات سنگین به ویژه سرب تایید شده است. در مواردی که از روش‌های سطحی جهت تهیه پلیمرهای قالب یونی استفاده شده است، ظرفیت جذب افزایش یافته که نشان می‌دهد تهیه پلیمرهای قالب یونی سطحی یکی از موثرترین روش‌ها در افزایش میزان حذف آلاینده و یا شناسایی آن، با افزایش تعداد مکان‌های حذف/شناسایی سطحی می‌باشد. با این حال برای افزایش حداکثر ظرفیت جذب، بهینه‌سازی برخی متغیرها نظیر استفاده از لیگاند‌های جدید مورد نیاز است. روند نسبتاً رایج در اکثر موارد نشان می‌دهد که داده‌های آزمایش جذب به خوبی توسط مدل لانگمویر و شبه مرتبه دوم مطابقت دارد. همچنین، نظر به نوین بودن کاربرد پلیمرهای قالب یونی در تهیه حسگرها، با انتخاب لیگاند‌های مناسب می‌توان حسگرهای مناسب برای شناسایی کاتیون‌های فلزی تهیه نمود.

تشکر و قدردانی

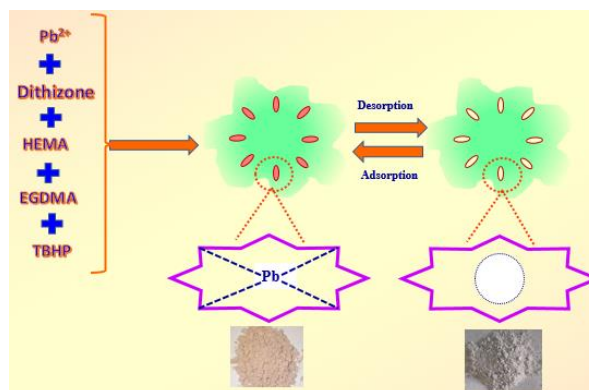
بخشی از این مقاله، حاصل از پایان نامه کارشناسی ارشد می‌باشد. لذا، بدینوسیله، نویسندگان از حمایت‌های دانشگاه صنعتی شاهرود و پژوهشگاه رنگ، تقدیر و تشکر می‌نمایند.

تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

لوپز و همکارانش (۵۰)، سنتز و کاربرد موفقیت‌آمیز پلیمر قالب یونی بر پایه حسگر نوری برای تعیین یون سرب را گزارش کردند. حسگری که به وسیله لیگاند رودیزونات سنتز شد و برای یون سرب بسیار انتخابی بود. پلیمر قالب یونی مستقیماً بر روی یک فیبر نوری کوارتز با قطر ۱ میلی‌متر و طول ۴/۲ سانتی‌متر سنتز شد. حسگر نوری سنتز شده توسط طیف‌سنج فرسوخ تبدیل فوریه و میکروسکوپ الکترونی روبشی تعیین ساختار شد. پاسخ حسگر نوری توسط متغیرهایی نظیر pH و زمان برهم‌کنش بهینه شد. حد تشخیص 185 mg L^{-1} به دست آمد و ضریب انتخاب‌پذیری برای یون سرب با توجه به یون کبالت، روی، کادمیم، نیکل، مس و آهن ۴۳/۹، ۱۳/۲۵، ۱۵/۰۹، ۹/۷۳، ۱۲/۰۷ و ۹/۹۰ به دست آمد. مطالعات انجام شده بر روی حسگر پیشنهادی نشان داد که امکان سنجی اجرا و کاربرد آن در نمونه‌های زیست‌محیطی با درصد بازیابی تقریباً ۱۰۰ می‌باشد و این حسگر جهت شناسایی و تعیین کمیت یون سرب در نمونه‌های واقعی بسیار حساس و انتخابی عمل کرده است.

یوسفی (۵۱)، حسگر رنگ‌سنجی بر پایه پلیمر قالب یونی برای شناسایی کاتیون‌های سرب تهیه نمود. در این مطالعه، از دیتیزون^۱ به عنوان عامل کمپلکس‌دهنده، هیدروکسی اتیل متاکریلات به عنوان مونومر عاملی، اتیلن گلیکول دی متاکریلات به عنوان اتصال‌دهنده عرضی و ترشیو بوتیل هیدروپروکساید به عنوان آغازگر استفاده شد. همچنین، پلیمر چاپ‌نشده یونی در عدم حضور سرب تهیه شد. پلیمرهای قالب یونی تهیه شده توسط آنالیزهای SEM، FT-IR و UV-Vis تعیین ساختار شدند و نتایج حاکی از شناسایی موفقیت‌آمیز سرب توسط پلیمر قالب یونی تهیه شده می‌باشد (شکل ۴).



شکل ۴: شمایی از سنتز حسگر شیمیایی رنگ‌سنجی بر پایه پلیمر قالب

یونی برای شناسایی یون‌های سرب (۵۰).

Figure 4: Schematic representation for the synthesis of colorimetric chemosensor based on ion-imprinted polymer for the detection of lead ions (50).

¹ Dithizone

۴- مراجع

1. Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J Environ Manage.* 2011;92(3):407-418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.
2. Mafu LD, Msagati TA, Mamba BB. Ion-imprinted polymers for environmental monitoring of inorganic pollutants: synthesis, characterization, and applications. *Environ Sci Pollut Res.* 2013;20:790-802. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1215-3>.
3. Yousefi-Limaee N, Rouhani S. A review on the application of molecularly imprinted polymers in the detection of pollutants: A case study of optical sensors. *J stud color world.* 2021;10(4):53-68. <https://dori.net/dor/20.1001.1.22517278.1399.10.4.5.2> [In Persian].
4. Hu H. Human health and heavy metals exposure. *Life support: The environment and human health.* 2002;4:1-12.
5. El Ouardi Y, Giove A, Laatikainen M, Branger C, Laatikainen K. Benefit of ion imprinting technique in solid-phase extraction of heavy metals, special focus on the last decade. *J Environ Chem Eng.* 2021;9(6):106548. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106548>.
6. Płotka-Wasyłka J, Szczepańska N, de La Guardia M, Namieśnik J. Modern trends in solid phase extraction: new sorbent media. *TrAC, Trends Anal Chem.* 2016;77:23-43. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.010>.
7. Song C, Zhang Y, Li X, Ouyang G, Cui J, Zhang L, Cui Y. Morphology-maintaining synthesis of copper hydroxy phosphate@ metal-organic framework composite for extraction and determination of trace mercury in rice. *Food Chem.* 2021;343:128508. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128508>.
8. Ghaedi M, Ahmadi F, Tavakoli Z, Montazerzohori M, Khanmohammadi A, Soylak M. Three modified activated carbons by different ligands for the solid phase extraction of copper and lead. *J hazard Mater.* 2008;152(3):1248-1255. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.108>.
9. Dinu MV, Dinu IA, Lazar MM, Dragan ES. Insights into the mechanism of Cu²⁺ binding onto chitosan-based cryogel composites: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Cell Chem Technol.* 2018;52:181-192.
10. Wu X. Molecular imprinting for anion recognition in aqueous media. *Microchim Acta.* 2012;176:23-47. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0683-3>.
11. BelBruno JJ. Molecularly imprinted polymers. *Chem rev.* 2018;119(1):94-119. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00171>.
12. Zhang N, Zhang N, Xu Y, Li Z, Yan C, Mei K, Hu X. Molecularly imprinted materials for selective biological recognition. *Macromol Rapid Commun.* 2019;40(17):1900096. <https://doi.org/10.1002/marc.201900096>.
13. Shakerian F, Kim KH, Kwon E, Szulejko JE, Kumar P, Dadfarnia S, Shabani AMH. Advanced polymeric materials: Synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions. *TrAC, Trends Anal Chem.* 2016;83: 55-69. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.08.001>.
14. Mostafa AM, Barton SJ, Wren SP, Barker J. Review on molecularly imprinted polymers with a focus on their application to the analysis of protein biomarkers. *TrAC, Trends Anal Chem.* 2021;144:116431. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116431>.
15. Haupt K. Molecularly imprinted polymers in analytical chemistry. *Analyst.* 2001;126(6):747-756. <https://doi.org/10.1039/B102799A>.
16. Luo X, Liu L, Deng F, Luo S. Novel ion-imprinted polymer using crown ether as a functional monomer for selective removal of Pb (II) ions in real environmental water samples. *J Mater Chem. A.* 2013;1(28):8280-8286. <https://doi.org/10.1039/C3TA11098B>.
17. Wulff G, Sarhan AJAC. Über die Anwendung von enzymanalog gebauten Polymeren zur Racemattrennung. *Angew Chem.* 1972;84(8):364-364. <https://doi.org/10.1002/ANGE.19720840838>.
18. Nishide H, Deguchi J, Tsuchida E. Selective adsorption of metal ions on crosslinked poly (vinylpyridine) resin prepared with a metal ion as a template. *Chem Lett.* 1976;5(2):169-174. <https://doi.org/10.1246/CL.1976.169>.
19. Lazar MM, Ghiorghita CA, Dragan ES, Humelnicu D, Dinu MV. Ion-Imprinted polymeric materials for selective adsorption of heavy metal ions from aqueous solution. *Molecules.* 2023;28(6):2798. <https://doi.org/10.3390/molecules28062798>.
20. Yan M, editor. *Molecularly imprinted materials: science and technology.* CRC press; 2004.
21. Jakavula S, Biata NR, Dimpe KM, Pakade VE, Nomngongo PN. A critical review on the synthesis and application of ion-imprinted polymers for selective preconcentration, speciation, removal and determination of trace and essential metals from different matrices. *Crit Rev Anal Chem.* 2022;52(2):314-26. <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1798210>.
22. Branger C, Meouche W, Margailan A. Recent advances on ion-imprinted polymers. *React Funct Polym.* 2013;73(6):859-75. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.03.021>.
23. Sedghi R, Heidari B, Kazemi S. Novel magnetic ion-imprinted polymer: an efficient polymeric nanocomposite for selective separation and determination of Pb ions in aqueous media. *Environ Sci Pollut Res.* 2018;25:26297-306. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2680-0>.
24. Luo X, Huang W, Shi Q, Xu W, Luan Y, Yang Y, Yang W. Electrochemical sensor based on lead ion-imprinted polymer particles for ultra-trace determination of lead ions in different real samples. *RSC Adv.* 2017;7(26):16033-16040. <https://doi.org/10.1039/C6RA25791G>.
25. Pardeshi S, Singh SK. Precipitation polymerization: A versatile tool for preparing molecularly imprinted polymer beads for chromatography applications. *RSC Adv.* 2016;6(28):23525-23536. <https://doi.org/10.1039/C6RA02784A>.
26. Park J, Dam HA, Kim D. Selective sorption behavior of metal (II) ion-imprinted polymethacrylate microspheres synthesized via precipitation polymerization method. *Korean J Chem Eng.* 2015;32:967-973. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0374-y>.
27. Rajabi HR, Shamsipur M, Pourmortazavi SM. Preparation of a novel potassium ion imprinted polymeric nanoparticles based on dicyclohexyl 18C6 for selective determination of K⁺ ion in different water samples. *Mater Sci Eng. C.* 2013;33(6):3374-3381. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.04.022>.
28. Behbahani M, Hassanlou PG, Amini MM, Moazami HR, Abandansari HS, Bagheri A, Zadeh, SH. Selective solid-phase extraction and trace monitoring of lead ions in food and water samples using new lead-imprinted polymer nanoparticles.

- Food Anal. Methods. 2015;8:558-568. <https://doi.org/10.1007/s12161-014-9924-5>.
29. Okubo M, Fujibayashi T, Yamada M, Minami H. Micron-sized, monodisperse, snowman/confetti-shaped polymer particles by seeded dispersion polymerization. *Colloid Polym Sci.* 2005;283:1041-1045. <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-004-1240-y>.
 30. Richez AP, Yow HN, Biggs S, Cayre OJ. Dispersion polymerization in non-polar solvent: Evolution toward emerging applications. *Prog Polym Sci.* 2013;38(6):897-931. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.12.001>.
 31. Zhang M, Helleur R, Zhang Y. Ion-imprinted chitosan gel beads for selective adsorption of Ag⁺ from aqueous solutions. *Carbohydr Polym.* 2015;130:206-212. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.038>.
 32. Chern CS. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Prog Polym Sci.* 2006;31(5):443-486. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.02.001>.
 33. Dowding PJ, Vincent B. Suspension polymerisation to form polymer beads. *Colloids Surf. A: Physicochem Eng Asp.* 2000;161(2):259-269. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00375-1](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00375-1).
 34. Mishra S, Tripathi A. Selective solid phase extraction and preconcentration of Cu (II) ions from aqueous solution using Cu (II)-ion imprinted polymeric beads. *J Environ Chem Eng.* 2020;8(2):103656. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103656>.
 35. Cai X, Li J, Zhang Z, Yang F, Dong R, Chen L. Novel Pb²⁺ ion imprinted polymers based on ionic interaction via synergy of dual functional monomers for selective solid-phase extraction of Pb²⁺ in water samples. *ACS Appl Mater. Interfaces.* 2014;6(1):305-313. <https://doi.org/10.1021/am4042405>.
 36. Kim M, Jiang Y, Kim D. Zn²⁺-imprinted porous polymer beads: synthesis, structure, and selective adsorption behavior for template ion. *React Funct Polym.* 2013;73(6):821-827. <https://doi.org/10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2013.03.012>.
 37. Tobiasz A, Walas S, Trzewik B, Grzybek P, Zaitz MM, Gawin M, Mrowiec H. Cu (II)-imprinted styrene-divinylbenzene beads as a new sorbent for flow injection-flame atomic absorption determination of copper. *Microchem J.* 2009;93(1):87-92. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2009.05.002>.
 38. Jalilian R, Shahmari M, Taheri A, Gholami K. Ultrasonic-assisted micro solid phase extraction of arsenic on a new ion-imprinted polymer synthesized from chitosan-stabilized pickering emulsion in water, rice and vegetable samples. *Ultrason Sonochem.* 2020;61:104802. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104802>.
 39. Zambrzycka-Szelewa E, Leśniewska B, Godlewska-Żyłkiewicz B. Preparation and application of ion-imprinted polymer sorbents in separation process of trace metals. *Compr Anal Chem.* 2019;86:261-293. <https://doi.org/10.1016/bs.oac.2019.05.008>.
 40. Karrat A, Amine A. Innovative approaches to suppress non-specific adsorption in molecularly imprinted polymers for sensing applications. *Biosens Bioelectron.* 2024;250:116053.
 41. Meija J, Coplen TB, Berglund M, Brand WA, De Bièvre P, Gröning M, Holden NE, Irrgeher J, Loss RD, Walczyk T, Prohaska T. Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem.* 2016;88(3):265-91. <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0305>.
 42. Frery AC, Correia AH, Freitas CD. Classifying multifrequency fully polarimetric imagery with multiple sources of statistical evidence and contextual information. *IEEE Trans. Geosci Remote Sens.* 2007;45(10):3098-109. <https://doi.org/10.1109/TGRS.2007.903828>.
 43. Katzmarzyk PT, Church TS, Craig CL, Bouchard C. Sitting time and mortality from all causes, cardiovascular disease, and cancer. *Med Sci Sports Exerc.* 2009;41(5):998-1005. <https://doi.org/10.1249/MSS.0b013e3181930355>.
 44. Bagheri A, Behbahani M, 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 chem.* 2013;138(2-3):2050-2056. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.11.042>.
 45. 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. *Appl surf sci.* 2014;292: 438-446. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.156>.
 46. Ao X, Guan H. Preparation of Pb (II) ion-imprinted polymers and their application in selective removal from wastewater. *Adsorpt Sci Technol.* 2018;36(1-2):774-787. <https://doi.org/10.1177/026361741772226>.
 47. Landarani M, Asgharinezhad AA, Ebrahimzadeh H. A magnetic ion-imprinted polymer composed of silica-coated magnetic nanoparticles and polymerized 4-vinyl pyridine and 2, 6-diaminopyridine for selective extraction and determination of lead ions. *New J Chem.* 2020;44(18):7561-7568. <https://doi.org/10.1039/D0NJ01109F>.
 48. Dahaghin Z, Kilmartin PA, Mousavi HZ. Novel ion imprinted polymer electrochemical sensor for the selective detection of lead (II). *Food chem.* 2020;303:125374. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125374>.
 49. López FDL, Khan S, da Silva MA, Neto JAG, Picasso G, Sotomayor MDPT. Systematic study on the synthesis of novel ion-imprinted polymers based on rhodizonate for the highly selective removal of Pb (II). *React Funct Polym.* 2021;159:104805. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104805>.
 50. López FDL, Khan S, Picasso G, Sotomayor MDPT. A novel highly sensitive imprinted polymer-based optical sensor for the detection of Pb (II) in water samples. *Environ. Nanotechnol Monit Manag.* 2021;6:100497. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100497>.
 51. Yousefi-Limaee N. Synthesis and application of a novel ion-imprinted polymer as a colorimetric sensor for the detection of lead ions. 22nd Iranian Chemistry Congress (ICC22), Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), 2024;13-15 May:168-169.

How to cite this article:

Peik-Rayekan L, Yousefi-Limaee N, A review of ion-imprinted polymer for the removal and colorimetric detection of lead: preparation, mechanism and application. *J Stud Color World.* 2024;14(3):253-264. <https://doi.org/10.30509/JSCW.2024.167332.1195> [In Persian].