

طراحی حسگر نوری مبتنی بر نانوذرات طلا جهت آشکارسازی مقادیر ناچیز فلزات

سنگین در نمونه‌های آبی

فاتن دیوسر*

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۱/۰۵

تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۲/۰۶

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۵/۲۱

چکیده

به دلیل اثرات مخربی که یونهای فلزات سنگین بر سلامتی انسان دارند ارائه یک روش ساده و ارزان برای آشکارسازی و اندازه گیری آن ها در محیط آبی، یکی از زمینه های مهم تحقیقاتی می باشد. در کار حاضر، یک حسگر رنگ سنجی ساده برپایه نانوذرات طلا پایدار شده با کیتوزان برای آشکارسازی و اندازه گیری یونهای فلزات سنگین در آب ارائه شد. این یون های فلزی از طریق واکنش کی لیت که بین کیتوزان و یون فلزی رخ می دهد باعث تجمع نانوذرات طلا- کیتوزان می شوند. حساسیت حسگر نسبت به یون های Cu^{2+} ، Ni^{2+} ، Pb^{2+} و Hg^{2+} بررسی شد. نتایج نشان داد که یونهای فلزی مختلف باعث میزان کاهش متفاوتی در نوار پلاسمون می شوند. حدتشخیص برای هر یک از یونهای مس، نیکل، سرب، کبالت، کادمیم و جیوه به ترتیب ۲/۴۸، ۰/۲۷، ۰/۲۵، ۰/۴۰، ۰/۲۸ و ۱/۴۳ به دست آمد. این حسگر نوری بشتترین حساسیت را نسبت به یون Pb^{2+} نشان داد. با توجه به نتایج، این حسگر می تواند به طور موفقیت آمیزی برای آشکارسازی یونهای فلزات سنگین در نمونه های آب و پساب به کار رود.

کلمات کلیدی: حسگر نوری، نانوذرات طلا، یون های فلزات سنگین.

۱- مقدمه

در حال حاضر فلزات سنگین یکی از جدی ترین مشکلات زیست محیطی پیش روی بشر هستند که حتی در غلظت های بسیار کم، تهدیدی بزرگ و جدی برای سلامت انسان و محیط زیست محسوب می شوند. این عوامل که مورد تجزیه بیولوژیک قرار نمی گیرند، از هر دو منبع طبیعت و انسان، به محیط اضافه می شوند. سرب، کروم، روی، جیوه، کادمیم و مس، شایع ترین آلاینده های فلزی هستند که در محیط مشاهده می شوند [۱]. اگرچه روش هایی همچون طیف سنجی جذب اتمی بخار سرد^۱ و طیف سنجی جرمی پلاسمایاب، ابزارهایی بسیار حساس و دقیق برای اندازه گیری و سنجش مقادیر آلاینده های فلزی محیط اند، لیکن هزینه بالا، نیاز به اپراتور حرفه ای و آزمایشگاه های مجهز، بهره گیری از آنها را با مشکلاتی مواجه ساخته است [۲]. بنابراین، هنوز یک چالش بزرگ برای توسعه یک روش سریع، آسان، کم هزینه، حساس و انتخابی برای تشخیص و ردیابی فلزات سنگین در محیط زیست وجود دارد. در سال های اخیر، بیوحسگرهایی برای نظارت بر غلظت فلزات سنگین در محیط

f.divsar@gilan.pnu.ac.ir

*نویسنده مسئول: استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

¹ Cold vapour atomic absorption spectrometry² Plasma mass spectrometry

زیست طراحی و ساخته شده اند [۴۳]. این بیوحسگرها از توانمندی نانوذرات فلزی به عنوان پروب رنگی استفاده کردند. نانوذرات فلزی نظیر نانوذرات Ag [۵]، Au [۶-۸]، Pt [۹] و Pd [۱۰] بدلیل خواص فیزیکی و شیمیایی به عنوان پروب حسگر بسیار مورد توجه هستند. نانوذرات طلا (AuNPs) به طور وسیعی برای ساخت بیوحسگرها به کار می روند. این امر به دلیل فعالیت بیوکاتالیستی و توانایی اتصال به بیومولکولها می باشد. بیو حسگرهای متنوعی از جمله حسگر آنزیم [۱۱-۱۳]، DNA [۱۴] و ایمونوسگر [۱۵] با کارایی تجزیه ای بالا با استفاده از نانوذرات طلا تهیه شده است. نانوذرات طلا جذب شدیدی در ناحیه مرئی نشان می دهند که ناشی از رزونانس پلاسمون سطحی (SPR) می باشد. SPR به دلیل نوسانات تجمعی الکترونیهای رسانایی نانوذرات است که به محض تابش نور مرئی ظاهر می شود. برای ذرات کروی ساده ترین محاسبات خاموشی (جذب به علاوه پراکندگی) $E(\lambda)$ طبق تئوری Mie بدست می آید.

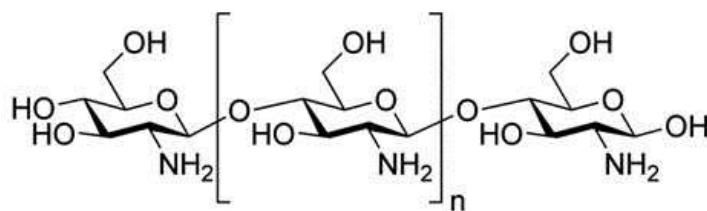
$$E(\lambda) = \frac{24\pi N_A a^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda \ln 10} \left[\frac{\varepsilon_i(\lambda)}{(\varepsilon_r(\lambda) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^2(\lambda)} \right]$$

N_A دانسیته فضایی ذرات، a شعاع نانوذرات فلزی، λ طول موج، ε_m نشان دهنده ثابت دی الکتریک محیط اطراف، ε_r ، ε_i جزء واقعی و فرضی^۱ ثابت دی الکتریک نانوذرات می باشد. بنابراین طول موج پیک جذبی به فاکتورهای مختلفی نظیر اندازه ذرات، ثابت دی الکتریک محیط اطراف ذره و فاصله بین ذرات بستگی دارد [۱۶].

به طور کلی سنتز سوسپانسیون AuNPs شامل احیای نمک طلا به بلور طلا می باشد [۱۷ و ۱۸]. یونهای اضافی سترات روی سطح نانوذرات طلا، با ایجاد دافعه الکترواستاتیکی از تجمع نانوذرات جلوگیری می کنند. این روش که توسط تورکوویچ ابداع شد و سپس توسط فرنس اصلاح شد، ذراتی در حدود ۳۰ nm ایجاد می کند. روش دیگر تهیه نانوذرات استفاده از روش دو فازی Brust-Schiffrin می باشد. در این روش نانوذرات سنتز شده در حلالهای آلی اندازه قابل کنترل و یکنواختی دارند. می توانند خشک شده و دوباره به راحتی دیسپرس شوند. به هر حال، حضور حلال های آلی باعث می شوند که این نانوذرات برای آشکارسازی بیومولکولهایی نظیر پروتئین و پلی ساکارید مناسب نباشد. به کارگیری نانوذرات طلا به عنوان حسگر معمولاً بر اساس آشکارسازی جابجایی در پیک SPR آنها می باشد. این امر یا به دلیل تغییر ثابت دی الکتریک اطراف نانوذرات و یا تجمع نانوذرات با همدیگر، در اثر جذب سطحی مولکولهای آنالیت می باشد. گزینش پذیری ایجاد شده توسط مواد پوشنده^۲ عامل دار شده، اهمیت روشهای شیمیایی سنتز و پایداری این نانوذرات برای استفاده به عنوان حسگر را پر رنگ می کند. بیوپلیمر کیتوزان یکی از مشتقات پلی ساکاریدی می باشد که از دی استیله کردن کیتین بدست می آید.

¹ imaginary

² Capping agent



شکل ۱- ساختار واحدهای کیتوزان

کیتوزان ارزان، غیر سمی، زیست سازگار، دارای قدرت مکانیکی بالا و قابلیت اصلاح شیمیایی می باشد. پایداری نانوذرات طلا توسط کیتوزان گزارش شده است [۱۹].

در کار حاضر، یک روش اسپکتروفتومتری برای تشخیص مقادیر کم یونهای فلزات سنگین با استفاده از کروموفور نانوذرات طلای ۲۰ nm پوشیده شده با کیتوزان توصیف شد. سوسپانسیون نانوذرات طلای عامل دار شده، پلاسمون جذبی شدیدی در ناحیه طول موجی ۵۲۲nm نشان می دهد که باعث رنگ قرمز محلول می شود. تجمع القا شده توسط پیوند کئودینا سیونی کیتوزان با فلزات سنگین باعث کاهش شدت و جابجایی در طول موج نوار پلاسمون شده که برای ساخت یک حسگر نوری مناسب است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

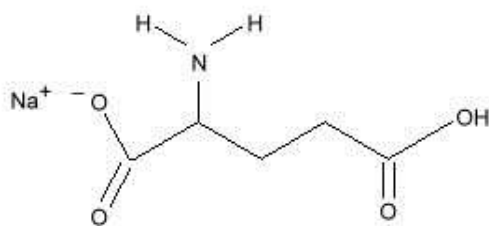
برای تهیه محلول HAuCl_4 (سیگما-آلدریج) با غلظت ۵ mM، مقدار مناسبی از آن توزین و در بالن ژوژه ۱۰۰ ml به حجم رسانده شد. نمک نیترات کاتیونهای مصرف شده، مونوسدیم گلوآمات، اسید نیتریک و سود همگی ساخت مرک آلمان در غلظتهای موردنظر تهیه و استفاده شدند. تمام اندازه گیری ها در محلول بافر فسفات با $\text{pH} = 7/4$ انجام شد.

۲-۲- دستگاه ها

ابزار و دستگاههای مورد استفاده عبارتند از: ترازو با دقت ۴ رقم اعشار (AND, GR200, JAPAN)، pH متر دیجیتالی مترو اهم (WTW, GERMANY)، هیتر و همزن مغناطیسی (IKA, RHBZ, KOREA)، اسپکتوفوتومتر (Milton Roy 106 USA) متصل به کامپیوتر PC، اسپکترومتر FT-IR (Shimadzu, 8900)،

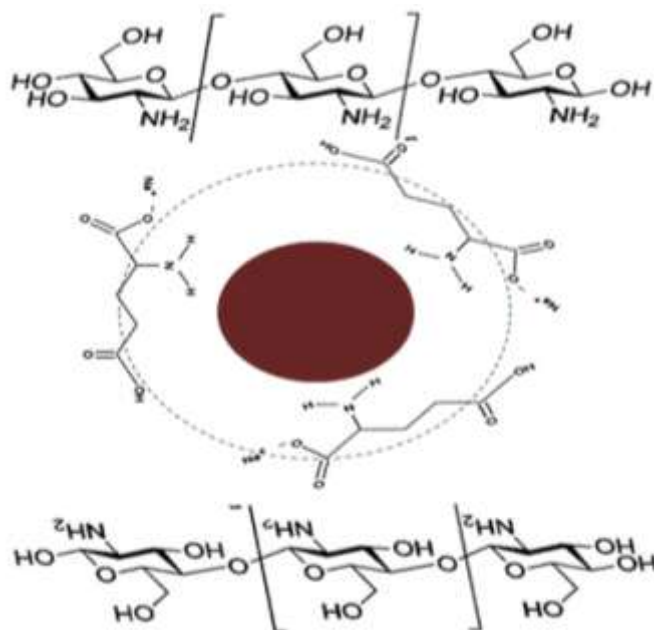
۲-۳- سنتز و تهیه نانوذرات طلای عامل دار شده

سنتز نانوذرات طلا به روش تورکویچ با احیا کننده مونوسدیم گلوآمات (شکل ۲) انجام شد.



شکل ۲- ساختار مونو سدیم گلوتامات

به طور خلاصه، ۱۰۰ ml از ۰/۱ mM HAuCl₄ تا نقطه جوش حرارت داده شد، به محض جو شیدن از مونو سدیم گلوتامات ۰/۷۵ mM (غلظت نهایی) به آن اضافه شد. بعد از چند دقیقه، محلول از تقریباً بی رنگ به قرمز تیره (ناشی از نانوذرات طلا) تغییر کرد. در این لحظه سریعاً به دمای اتاق رسانده شد. در حالیکه دمای محلول کاهش می یافت، محلول کیتوزان ۰/۳۷٪ رقیق شده در اسید استیک ۰/۱٪، به آن اضافه شد به طوری که غلظت نهایی کیتوزان در محلول ۰/۳٪ شد. نانوذرات طلای حاصل با میکروسکوپ الکترونی عبوری^۱ ارزیابی شد. شکل ۳ شماتیکی از نانوذرات طلای پوشیده شده با کیتوزان را نشان می دهد.



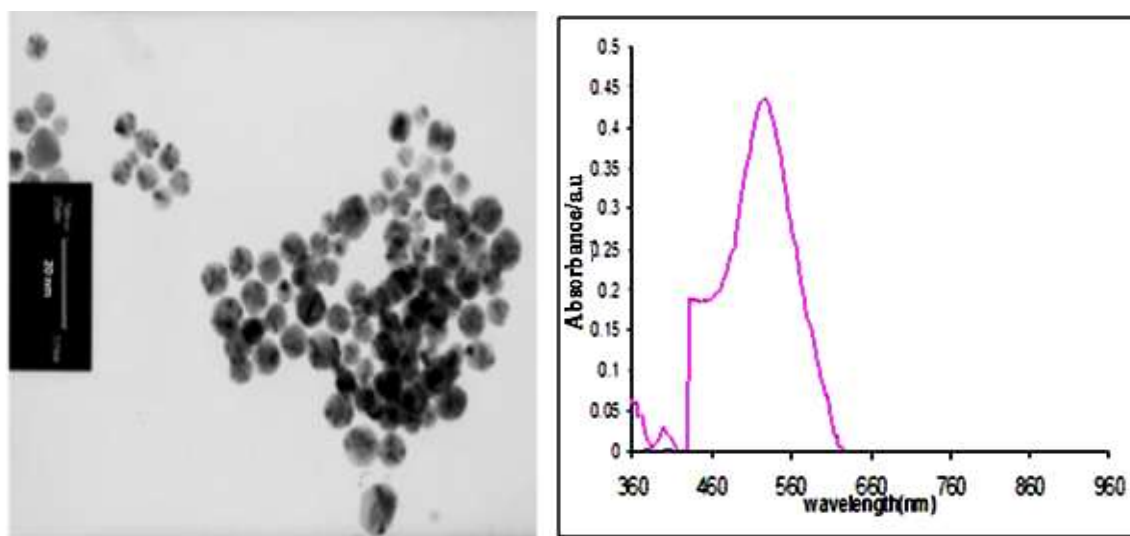
شکل ۳- شماتیکی از نانوذرات طلای پوشیده شده با کیتوزان

به منظور آشکارسازی فلزات سنگین در محیط، محلول نانوذرات طلا پوشیده شده با کیتوزان در معرض غلظتهای μM یونهای فلزی قرار داده شد. اندازه گیری نوری با اسپکتروفتومتری UV-Vis در گستره طول موج 350-850 nm انجام شد.

¹ Transmission Electron Microscope (TEM)

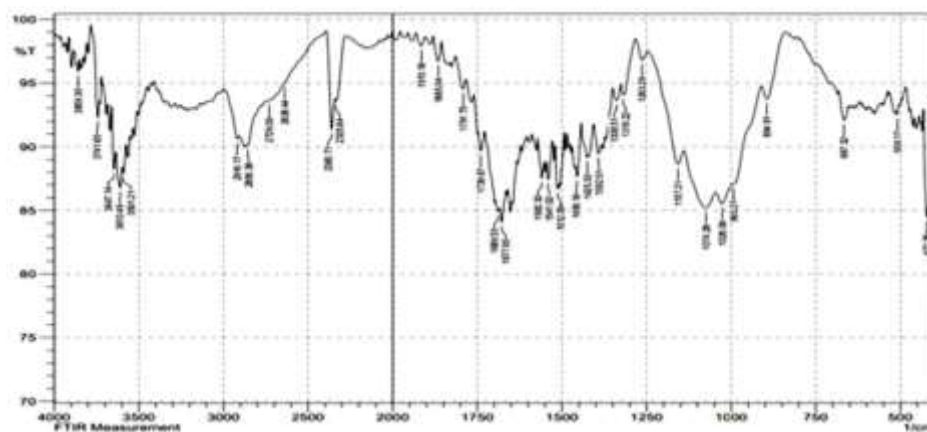
۳- نتایج و بحث

طیف جذبی نانوذرات طلا، شناساگر مناسبی برای اندازه و شکل آنها می باشد. شکل ۴ طیف جذبی UV-Vis و تصویر TEM نانوذرات سنتز شده را نشان می دهد. پیک قوی در ناحیه ۵۲۲nm و آنالیز TEM، حضور نانوذرات ۲۰-۱۰ nm را تایید می کند.



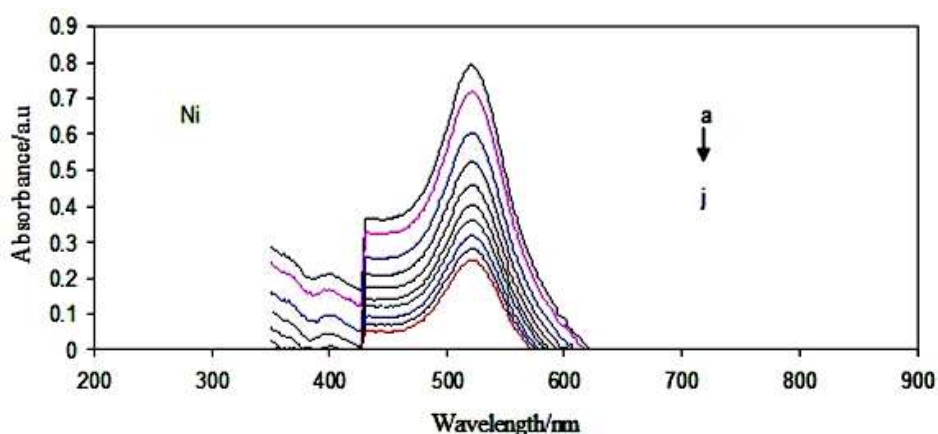
شکل ۴- تصاویر TEM و UV-Vis نانوذرات طلای سنتز شده در محلول آبی

طیف FT-IR مربوط به نانوذرات طلای پوشیده شده با کیتوزان در شکل ۵ نشان داده شده است. پیک بین $3501/21 \text{ cm}^{-1}$ و $3447/56$ مربوط به ارتعاشات کششی گروه های N-H و O-H می باشد. پیک در ناحیه 2856 cm^{-1} مربوط به گروه های کششی C-H و پیک $1677/95 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند خمشی N-H در آمین نوع اول، پیک مشاهده شده در 1639 cm^{-1} مربوط به پیوند ارتعاشی C=O، پیک در ناحیه $1392/51 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند کششی C-C و پیک در ناحیه $10742/28$ مربوط به پیوند C-N در کیتوزان می باشد.

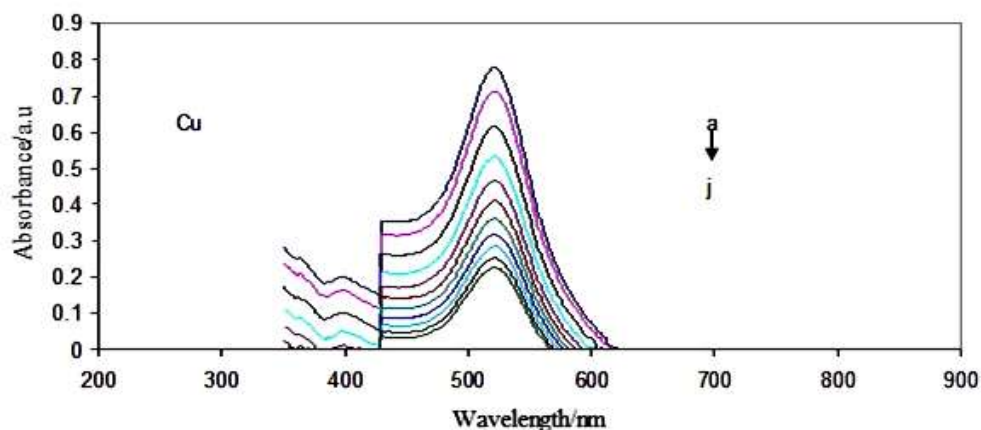


شکل ۵- تصاویر FT-IR نانوذرات طلای پوشیده شده با کیتوزان

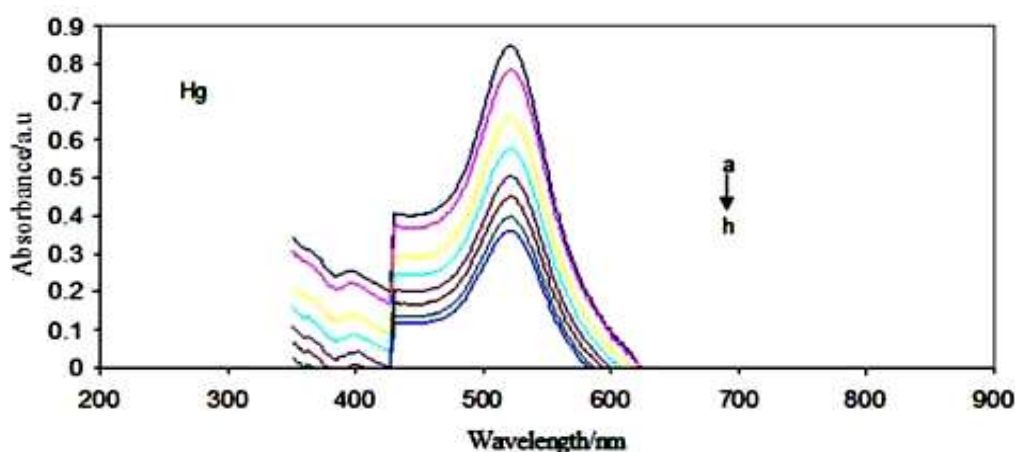
شکل های ۶ تا ۸ به ترتیب تغییرات طیفی نانوذرات طلای پوشیده شده با کیتوزان را به دنبال افزایش یونهای Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} نشان می دهند. در غیاب یونهای فلزی، نوار پلاسمون نانوذرات در 522nm ظاهر می شود. به محض اینکه یونهای Cu^{2+} , Ni^{2+} یا Hg^{2+} اضافه شد نوار پلاسمون متناسب با غلظت یونها کاهش یافت. چندین یون فلزی دو ظرفیتی بررسی شد. نتایج نشان داد که یونهای فلزی مختلف باعث میزان کاهش متفاوتی در نوار پلاسمون می شوند. برای مثال $311\ \mu\text{M}$ محلول Cu^{2+} باعث 50% کاهش در شدت پلاسمون می شود. در صورتیکه $45\ \mu\text{M}$ محلول Ni^{2+} باعث 50% کاهش در شدت می شود. تغییرات جذب در طول موج 522nm با افزایش غلظت یونهای فلزی دو ظرفیتی مختلف در شکل ۹ رسم شد. تغییرات غلظت برای Ni^{2+} به ترتیب $0, 6, 12, 23, 39, 45, 53, 59, 65, 71, 77\ \mu\text{M}$ ، تغییرات غلظت برای Cu^{2+} به ترتیب $0, 56, 105, 188, 256, 311, 358, 398, 432, 462, 488, 511\ \mu\text{M}$ ، تغییرات غلظت برای Hg^{2+} به ترتیب $0, 31, 59, 105, 143, 174, 200, 223\ \mu\text{M}$ ، تغییرات غلظت برای Pb^{2+} به ترتیب $0, 12, 22, 36, 37, 43, 48, 52, 55, 58, 61\ \mu\text{M}$ ، تغییرات غلظت برای Co^{2+} به ترتیب $0, 6, 16, 23, 36, 45, 53, 59, 65, 71, 77\ \mu\text{M}$ ، تغییرات غلظت برای Cd^{2+} به ترتیب $0, 6, 25, 32, 37, 42, 47, 50, 53\ \mu\text{M}$ می باشد.



شکل ۶- تغییرات جذب محلول AuNPs - کیتوزان با افزایش غلظت Ni^{2+} ، تغییرات غلظت از a تا j به ترتیب از 0 تا $77\ \mu\text{M}$



شکل ۷- تغییرات جذب محلول AuNPs - کیتوزان با افزایش غلظت Cu^{2+} ، تغییرات غلظت از a تا j به ترتیب از 0 تا $488\ \mu\text{M}$



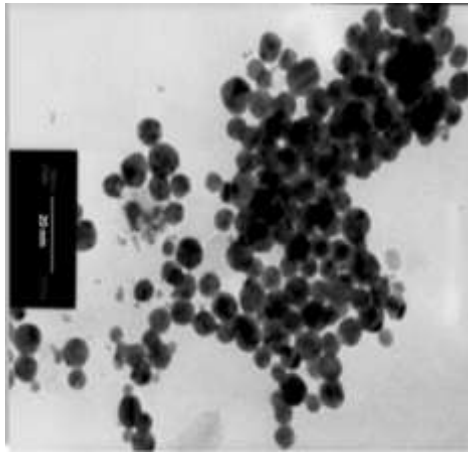
شکل ۸- تغییرات جذب محلول AuNPs-کیتوزان با افزایش غلظت Hg^{2+} ، تغییرات غلظت از a تا h به ترتیب از ۰ تا $223 \mu M$

تاثیر پوشش نانوذرات با کیتوزان واضح است. همانطور که ملاحظه می شود تغییر در نوار پلاسما ناشی از برهمکنش یک یون فلزی خاص، با گروه های آمینی کیتوزان پوشاننده نانوذرات می باشد. میزان جذب یونهای فلزات سنگین مورد نظر با کیتوزان در جدول ۱ آورده شد.

جدول ۱- میزان جذب کاتیون های فلزی روی کیتوزان

یون فلزی	pH	میزان جذب ($mmol\ g^{-1}$) یون روی کیتوزان	مراجع
Ni^{2+}	۵	۲	[۲۰]، [۲۱]
Cd^{2+}	۶-۸	۱/۳، ۲/۱، ۴	[۲۲]، [۲۳]، [۲۴]
Cu^{2+}	۵	۱/۵، ۱/۲، ۰/۶	[۲۵]، [۲۶]، [۲۷]
Pb^{2+}	۵	۳، ۰/۲	[۲۸]، [۲۹]
Hg^{2+}	۵	۰/۵	[۳۰]

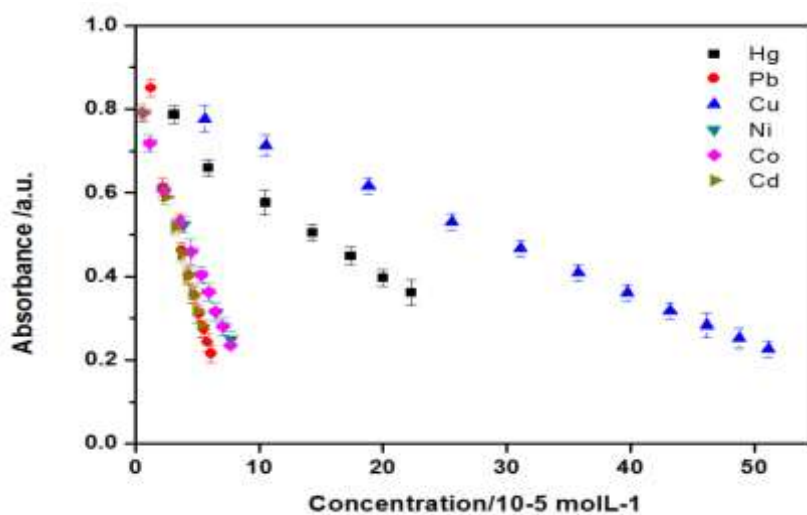
از این رو حساسیت تغییرات نوار پلاسما از یک یون فلزی به یون دیگر تغییر می کند. با توجه به اینکه افزایش آنالیت باعث یک پاسخ خطی می شود بنابراین نه تنها برای آشکارسازی بلکه برای اندازه گیری کمی یونهای فلزی به کار می رود. برهمکنش ایجاد شده از یک سو باعث تجمع نانوذرات طلا با همدیگر و از سوی دیگر تغییر در قدرت یونی محیط اطراف نانوذرات می شود. در شکل ۹ تصویر TEM تجمع نانوذرات طلا را پس از افزایش $20 \mu M$ یونهای Ni^{2+} به سوسپانسیون طلا نشان می دهد.



شکل ۹- تصویر TEM محلول سوسپانسیون AuNPs پس از افزایش یونهای Ni^{2+}

برای اثبات این مطلب سعی شد کی لیت یونهای فلزی را با به کارگیری لیگاندی قوی تر از کیتوزان حذف کرد. از این رو مقادیر اکی مولار از EDTA به محلول سوسپانسیون طلای کی لیت شده با یونهای فلزی اضافه شد که باعث افزایش مجدد شدت نوار پلاسمون گردید. این امر نشان دهنده کی لیت شدن یونهای فلزی با EDTA و رها شدن نانوذرات طلا در محلول می باشد.

توانایی یونهای فلزی در کاهش نوار پلاسمون با محاسبه شیب نمودار جذب نسبت به غلظت یون فلزی بطور کمی بررسی شد (شکل ۱۰). مقادیر شیب خط ($\times 10^{-5} M$)، گستره خطی و حد تشخیص برای برهمکنش یون های Co^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} و Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} با نانوذرات طلای پوشیده شده با کیتوزان مطابق جدول ۲ بدست آمد. نتایج با سه بار تکرار برای هر اندازه گیری به دست آمد.



شکل ۱۰- برهمکنش Ni^{2+} و Co^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} با نانوذرات طلا

جدول ۲- نتایج حاصل از برهمکنش یونهای فلزات سنگین مختلف با نانوذرات طلا

حد تشخیص (μM)	ضریب رگرسیون (R^2)	معادله خط	گستره خطی (μM)	یون فلزی
0.274	0.999	$Y=-0.1093X+0.8487$	6 - 77	Ni^{2+}
0.397	0.993	$Y=-0.0755X+0.8072$	6 - 77	Co^{2+}
1.435	0.977	$Y=-0.0209X+0.8123$	31 - 223	Hg^{2+}
0.277	0.999	$Y=-0.1084X+0.8607$	6 - 53	Cd^{2+}
2.479	0.999	$Y=-0.0121X+0.8428$	56 - 511	Cu^{2+}
0.250	0.973	$Y=-0.1202X+0.9302$	12 - 61	Pb^{2+}

۴- نتیجه گیری

حسگر رنگ سنجی مبتنی بر تجمع نانوذرات به دلیل سادگی، به صرفه و نسبتاً سریع بودن بسیار مورد توجه می باشد. همچنین روشی است که جهت تجزیه و تحلیل درمحل بسیار مناسب است. در این مطالعه، روش تازه ای برای آشکار سازی فلزات سنگین در آب تو سعه داده شد. در این روش از نانوذرات طلا ۲۰ nm پوشیده شده با بیوپلیمر کیتوزان استفاده شد. پلیمر پوشاننده، دو نقش را ایفا می کند. هم به عنوان پایدار کننده است و هم عامل دار کننده سطح جهت کاربرد حسگری. کیتوزان عامل کمپلکس دهنده ای است که به طور وسیعی جهت حذف یون های فلزات سنگین از پساب ها به کار می رود. در اینجا با استفاده از نانو ذرات طلا (حسگر نوری) و کیتوزان (عامل کمپلکس دهنده)، مقادیر ناچیز فلزات سنگین Co^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} آشکار سازی شد. نتایج نشان داد که به ترتیب μM ۳۱۱ محلول Cu^{2+} ، μM ۴۵ محلول Pb^{2+} ، μM ۱۷۴ محلول Hg^{2+} ، μM ۴۲ محلول Cd^{2+} ، μM ۵۳ محلول Co^{2+} ، μM ۳۷ محلول Pb^{2+} باعث ۵۰٪ کاهش در شدت پلاسمون می شوند. مقادیر حد تشخیص برای هر یک از یون های Cu^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} ، Co^{2+} و Pb^{2+} به ترتیب برابر ۲/۴۷۹، ۰/۲۷۴، ۱/۴۳۵، ۰/۲۷۷، ۰/۳۹۷، ۰/۲۵۰ μM به دست آمد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسنده وظیفه خود می داند تا از حمایت های دانشگاه پیام نور استان گیلان و دانشگاه خوارزمی در جهت انجام این کار تحقیقاتی، کمال تشکر را داشته باشد

۶- مراجع

- [1] S. Rodriguez-Mozaz, M.P. Marco, M.J.L. Alda and D. Barceló, *Talanta*, **65** (2005) 291.
 [2] N. Verma and M. Singh, *BioMetals*, **18** (2005) 121.
 [3] F. Divsar, K. Habibzadeh, S. Shariati and M. Shahriarinnour, *Anal. Methods*, **7** (2015) 4568.

- [4] Y. Ma, L. Jiang, Y. Mei, R. Song, D. Tian and H. Huang, *Analyst*, **138** (2013) 5338.
- [5] A.J. Haes and R.P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 596.
- [6] L. Wang and E. Wang, *Electrochem. Commun.*, **6** (2004) 225.
- [7] S. Xu and X. Han, *Biosens. Bioelectron.*, **19** (2004) 1117.
- [8] J. Liu and Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 6642.
- [9] M. Huang, Y. Shao, X. Sun, H. Chen, B. Liu and S. Dong, *Langmuir*, **21** (2005) 323.
- [10] K.R. Gopidas, J.K. Whitesecl and M.A. Fox, *Nano Lett.*, **3** (2003) 1757.
- [11] A. Gole, C. Dash, V. Ramakrishnan, S.R. Sainkar, A.B. Mandale, M. Rao and M. Sastry, *Langmuir*, **17** (2001) 1674.
- [12] Y. Xiao, H.X. Ju and H.Y. Chen, *Anal. Chim. Acta*, **391** (1999) 73.
- [13] J. Jia, B. Wang, A. Wu, G. Cheng, Z. Li and S. Dong, *Anal. Chem.*, **74** (2002) 2217.
- [14] T. Niazov, V. Pavlov and Y. Xiao, *Nano Lett.*, **4** (2004) 1683.
- [15] Y. Zhou, R. Yuan, Y. Chai, D. Tang, Y. Zhang, N. Wang, X. Li and Q. Zhu, *Electrochem. Commun.*, **7** (2005) 355.
- [16] U. Kreibig, M. Vollmer, *Cluster Materials*, Heidelberg: Springer, (1995), 25.
- [17] M.C. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 293–346.
- [18] B. Sadtler and A. Wei, *Chem. Commun.*, **15** (2002) 1604–1605.
- [19] K. Esumi, N. Takei and T. Yoshimura, *Colloids Surf. B*, **32** (2003) 117–125.
- [20] S. Nagib, K. Inoue, T. Yamaguchi and T. Tamaru, *Hydrometallurgy*, **51** (1999) 73.
- [21] M. Weltrowski, B. Martel and M. Morcellet, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59** (1996) 647.
- [22] G.L. Rorrer, T.-Y. Hsien and J.D. Way, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32** (1993) 2170.
- [23] J.R. Evans, W.G. Davids, J.D. MacRae and A. Amirbahman, *Water Res.* **36** (2002) 3219.
- [24] T.-Y. Hsien and G.L. Rorrer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36** (1997) 3631.
- [25] R.W. Coughlin, M.R. Deshaies and E.M. Davis, *Environ. Prog.*, **9** (1990) 35.
- [26] J.C.Y. Ng, W.H. Cheung and G. McKay, *J. Colloid Interf. Sci.*, **255** (2002) 64.
- [27] A. Findon, G. McKay and H.S. Blair, *J. Environ. Sci. Health Part A*, **28** (1993) 173.
- [28] R. Bassi, S.O. Prasher and B.K. Simpson, *Sep. Sci. Technol.*, **35** (2000) 547.
- [29] M. Weltrowski, B. Martel and M. Morcellet, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59** (1996) 647.
- [30] R. Maruca, B.J. Suder and J.P. Wightman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27** (1982) 4827.