

ساخت نانوجاذب مغناطیسی متالوپورفیرین دار و به کارگیری آن جهت حذف فلئورید از فاضلاب صنعتی

طاهره پورصابری^{*}، مصطفی حسنی سعدی، کامران ترکستانی

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، گروه تجزیه و ارزیابی مواد

پیام‌نگار: poursaberit@ripi.ir

چکیده

اگرچه وجود مقادیر اندک فلئورید در آب‌های آشامیدنی اثرات سودبخشی برای دندان‌ها و استخوان‌ها دارد؛ اما وجود مقادیر زیاد آن اثرات معکوسی از پوسیدگی دندان‌ها تا فلج شدن به بار می‌آورد؛ بنابراین حذف مقادیر بالای فلئورید از پساب‌ها حائز اهمیت است. بسیاری از فعالیت‌های صنعتی مانند پالایشگاه‌ها، صنایع فولاد، ذوب آلومینیم، بلور و شیشه‌سازی و کارخانجات تولید نیمه‌هادی‌ها پساب‌هایی با مقادیر بالای فلئورید تولید می‌نمایند که باید فلئورزدائی شوند. در این تحقیق یک نانوجاذب مغناطیسی جدید برای حذف گزینشی یون فلئورید از محیط‌های آبی تهیه و عملکرد آن در حذف یون‌های فلئورید برحسب عواملی مانند pH ، زمان تماس، میزان جاذب و اثر آنیون‌های دیگر موجود در محیط بررسی شد. تحت شرایط بهینه ($pH=5/5$ ، زمان تماس: ۴۰ دقیقه و میزان جاذب: ۱۰۰ میلی گرم) بازدهی فلئورید زدائی ۹۶/۲٪ به دست آمد. امکان استفاده مجدد از این نانوجاذب برای چهار دوره متوالی وجود دارد. از جاذب سنتز شده به‌طور موفقیت‌آمیز جهت حذف فلئورید از پساب کارخانه شیشه و بلورسازی استفاده گردید.

کلمات کلیدی: تصفیه فاضلاب‌های صنعتی، نانوذرات مغناطیسی، یون فلئورید

۱- مقدمه

با وجود آنکه بدن انسان برای فرایندهای مختلف، بویژه استخوانی شدن بافت‌های نرم به مقادیر خاصی از فلئورید نیازمند است، میزان بیش از حد این آنیون می‌تواند پیامدهای مزمین زیادی به همراه داشته باشد که از آن جمله می‌توان به بدشکلی اسکلت استخوانی، برخی بی‌نظمی‌های متابولیکی در بافت‌های نرم، اختلال در سنتز DNA و تشکیل نامنظم کولازن اشاره کرد [۵-۱]. به همین دلیل سازمان سلامت جهانی بیشترین میزان قابل قبول فلئورید در آب‌های آشامیدنی را ۱/۵ (mg/Lit) تعیین کرده است [۶]. از طرفی بسیاری از فعالیت‌های صنعتی مانند پالایشگاه‌ها، صنایع فولاد، ذوب

آلومینیم، و کارخانجات تولید نیمه‌هادی‌ها پساب‌هایی با مقادیر بالای فلئورید تولید می‌کنند که باید صاف کردن نانو، شوند. بنابراین حذف مقادیر بالای فلئورید از آب‌ها و پساب‌ها حائز اهمیت است. روش‌های متعددی برای حذف فلئورید از آب مانند رسوب‌دهی شیمیائی، رزین‌های تبادلگر یونی، جذب سطحی، صاف کردن نانو، اسمز معکوس، الکترولیز و دیالیز گزارش شده است [۱۱-۷]. از این میان به نظر می‌رسد روش‌های جذب سطحی بیشتر مورد توجه بوده و امکان حذف انتخابی را فراهم می‌آورند [۱۳ و ۱۲]. در سال‌های اخیر استفاده از نانوذرات توجه خاصی را به خود جذب کرده و به علت داشتن ویژگی‌هایی مانند نسبت سطح به حجم

۲-۲ تجهیزات

طیف XRD نمونه‌های جامد در محدوده 2θ از $(5-80)^\circ$ با استفاده از پراش سنج PW-1840 ساخت شرکت فیلیپس^۱ با تابش Cu-K α ($\lambda=1/54178 \text{ \AA}$) گرفته شد. اندازه نانوذرات با دستگاه TEM مدل EM900 از شرکت زایس^۲ بررسی شد. طیف‌های FTIR با طیف سنسج مدل IFS88 ساخت شرکت بروکر^۳ گرفته شدند. اندازه‌گیری‌های pH با دستگاه pH متر متروم^۴ 691 انجام شد. آنالیز آنیون‌ها توسط دستگاه کروماتوگرافی یونی مدل S1122 شرکت سایکم^۵ مجهز به ستون LCA A14 برای جداسازی آنیون‌ها با ابعاد $3/0 \times 250 \text{ mm}$ و آشکارساز هدایت‌سنج S3115 انجام شد.

۲-۳ سنتز نانوجاذب

نانوذرات مغناطیسی مگنتیت مطابق روش گزارش شده توسط مایتی و همکارش سنتز شدند [۲۲]. سطح این نانوذرات با سیلانیه کردن توسط APTES اصلاح شد. بدین منظور ۳/۷ گرم از نانوذرات با ۴۰ میلی‌لیتر تولوئن مخلوط و در حمام فراصوت قرار داده شد تا تعلیق یکنواختی به دست آید. به این سوسپانسیون ۱۹/۵ میلی‌مول APTES اضافه شد و مخلوط واکنش به مدت ۵ ساعت تحت جو نیتروژن به طور مکانیکی همزده شد. نانوذرات اصلاح شده توسط آهنربا جمع‌آوری شده، پس از شستشو با اتانول و آب مقطر در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در خلاء خشک شد. در فرایند عامل‌دار کردن، سوسپانسیون نانوذرات اصلاح شده و DCHC در DMF به همراه متالوپورفیرین اسکاندیم (III) به مدت ۸ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سلسیوس رفلکس شد. نانوذرات عامل‌دار شده با آهنربا جمع و توسط DMF، DCM و متانول شسته شد. طرح اجمالی فرایند تولید نانوجاذب مغناطیسی در شکل (۱) آورده شده است.

۲-۴ فرایند جذب

امکان‌پذیری جذب فلوتورید توسط نانوجاذب تهیه شده در مقیاس آزمایشگاهی بررسی شد. مقدار مشخصی از نانوجاذب خشک (۵-۲۰۰ mg) با ۵۰ میلی‌لیتر از محلول آبی F^- با غلظت (۱۰ mg/Lit) مخلوط و در دمای اتاق با سرعت ۲۰۰ rpm

بالایشان به طور گسترده‌ای به‌عنوان جاذب به کار رفته‌اند [۱۴]. از طرفی داشتن اندازه کوچک باعث مشکلاتی در جداسازی این نانوجاذب‌ها شده که کاربرد عملی آنها را محدود می‌کند. جداسازی مغناطیسی راه حل امیدبخشی برای جداسازی‌های (جامد-مایع) فراهم می‌کند. در این حالت با استفاده از یک آهنربا نانوذرات به سادگی از محلول جدا می‌شوند. از سوی دیگر امکان اصلاح و عامل‌دار کردن این نانوذرات با لیگاندهائی که به‌طور انتخابی گونه موردنظر را از محیط جذب می‌نمایند، ابزار توانمندی را جهت جداسازی آلاینده‌ها فراهم می‌آورد [۱۷-۱۵]. از سوی دیگر متالوپورفیرین‌ها دسته مهمی از ترکیبات انتخابگرهای آنیونی محسوب می‌شوند [۱۸] که بسته به نوع فلز مرکزی‌شان تمایل ویژه‌ای به آنیون خاص از خود نشان داده و در ساخت حسگرهای آنیونی کاربرد فراوان یافته‌اند. از متالوپورفیرین اسکاندیم (ScP) به‌طور موفقیت‌آمیزی در تهیه حسگرهای فلوتوریدگزین استفاده شده است [۱۹ و ۲۰] بنابراین اگر بتوان انتخاب‌گری این متالوپورفیرین را با مزایای نانوذرات مغناطیسی ترکیب کرد، می‌توان نوع جدیدی از جاذب‌های نانو مغناطیسی ساخت که توانایی زیادی در حذف انتخابی یون فلوتورید از خود نشان می‌دهند.

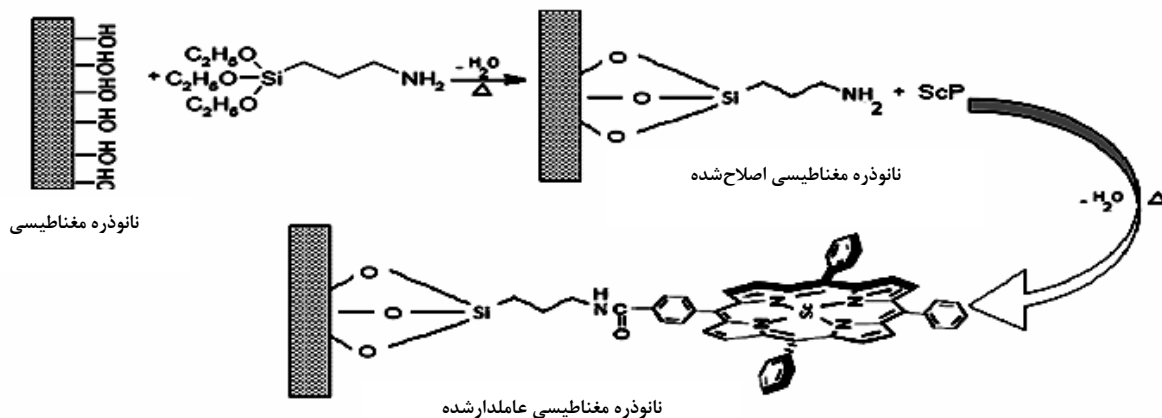
در این کار نانوجاذب مغناطیسی جدیدی از طریق فرایند اصلاح سطح نانوذرات مگنتیت سنتز و به‌طور موفقیت‌آمیز برای حذف انتخابی فلوتورید از محیط‌های آبی و پساب‌های صنعتی استفاده شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱ مواد شیمیایی

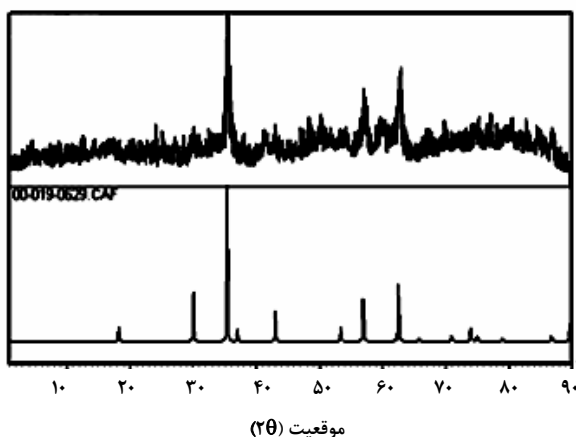
کلرید فریک شش آبه ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)، کلرید فروی چهار آبه ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)، (۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان) (APTES)، دی کلرومتان (DCM)، (N و N- دی متیل فرمامید) (DMF)، دی سیکلوهگزیل کربو دی ایمید (DCHC)، متانول، آمونیاک، نیترات مرکوریک و نمک سدیم آنیون‌های مورد نظر از شرکت شیمیائی مرک تهیه شدند. پورفیرین تتراکسیس (۴- کربوکسی فنیل) پورفین (TCPP) از شرکت (سیگما- آلدردی) خریداری شد و کمپلکس فلزی آن با اسکاندیم (III) براساس روش توضیح داده شده در مراجع سنتز گردید [۲۱].

1. Philips
2. Zeiss
3. Bruker
4. Metrohm
5. Sykam



شکل ۱- طرح اجمالی فرایند تولید نانوجاذب مغناطیسی پیشنهادی

XRD نانوجاذب مغناطیسی سنتز شده همخوانی خوبی با الگوی پراش Fe_3O_4 استاندارد دارد.



شکل ۲- الگوی پراش XRD نانوذرات مگنتیت سنتز شده در مقایسه با الگوی پراش مرجع مگنتیت

تصویر نانوجاذب سنتز شده توسط TEM بررسی شد (شکل (۳)). همان‌گونه که مشاهده می‌شود ذرات مغناطیسی سیاه رنگ با لایه خارجی خاکستری رنگی احاطه شده‌اند که ساختار (هسته-پوسته‌ای) را اثبات می‌کند، علاوه بر این اندازه متوسط ذرات مگنتیت برهنه ۱۳nm به دست آمد که به مراتب کوچکتر از متوسط اندازه نانوجاذب سنتزی (۵۰ nm) می‌باشد. این اختلاف را می‌توان به ضخامت پوسته ربط داد.

به مدت ۴۰ min تکان داده شد. پس از جدا کردن نانوجاذب توسط آهنربا غلظت باقیمانده فلئورید در محلول فوقانی توسط کروماتوگرافی یونی با شرایط ذیل اندازه‌گیری شد: حجم تزریق ۵۰ میکرولیتر، شوینده مخلوط کربنات سدیم ۵ میلی‌مولار + ۰/۲٪ اصلاحگر (یک گرم ۴-هیدروکسی بنزونیتریل در ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانول) و دمای ستون ۷۰ درجه سلسیوس. بازدهی حذف فلئورید طبق معادله ۱ محاسبه می‌شود:

$$\text{بازدهی حذف فلئورید (\%)} = \left[\frac{C_0 - C_R}{C_0} \right] \times 100$$

که C_0 و C_R به ترتیب غلظت‌های اولیه و نهایی یون فلئورید قبل و بعد از جداسازی می‌باشند.

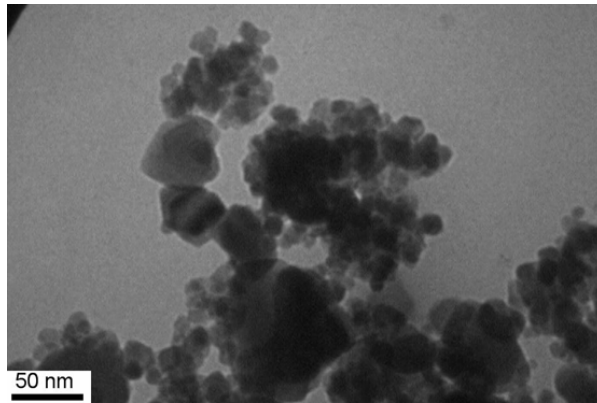
۳- نتایج و بحث

۳-۱ بررسی خصوصیات

۳-۱-۱ بررسی ساختار و اندازه نانوجاذب توسط XRD و TEM به منظور بررسی خلوص فاز، الگوی پراش XRD نانو جاذب تهیه شده گرفته شد (شکل (۲)) و با الگوی پراش مرجع مگنتیت (کارت شماره ۱۹-۶۲۹) از کمیته مشترک استانداردهای پراش پودری (JCPDS)^۱ مقایسه شد. همانطور که مشاهده می‌شود الگوی پراش

1. Joint Committee on Powder Diffraction Standards

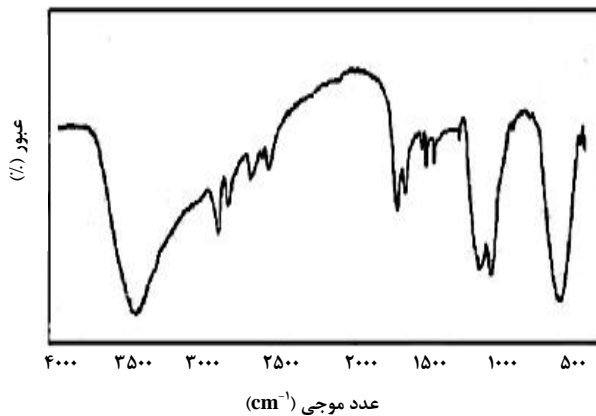
در pH های اسیدی به علت فلززدائی جزئی متالوپورفیرین حذف فلوئورید کاهش می‌یابد. چنین روندی در کارهای مشابه که در آن از یک متالوپورفیرین استفاده شده بود نیز مشاهده شده است [۲۳]. کاهش حذف فلوئورید در pH های قلیائی می‌تواند مربوط به رقابت آنیون هیدروکسید باشد.



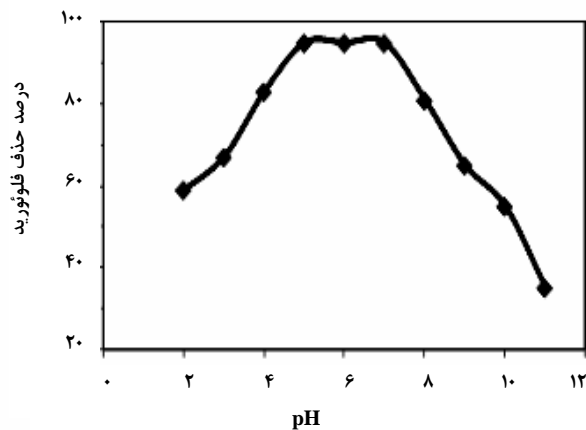
شکل ۳- تصویر TEM نانو جاذب تهیه شده

۲-۱-۳ مطالعات FTIR

برای بررسی اصلاح سطح نانو ذرات و اطمینان از تهیه نانو جاذب از طیف مادون قرمز کمک گرفته شد. شکل (۴) طیف FTIR نانو جاذب مغناطیسی تهیه شده را نشان می‌دهد. نوار جذبی قوی مشاهده شده در 580 cm^{-1} مربوط به پیوند (Fe-O) نانو ذره مغناطیسی مگنتیت است. از آنجا که شبکه سیلیسی از طریق پیوند (Fe-O-Si) به سطح ذرات می‌چسبد، اصلاح سطح از طریق اتصال APTES با مشاهده پیک دوشاخه در 1030 cm^{-1} و 1115 cm^{-1} که به ترتیب مربوط به (Si-O-Si) و (Si-O-H) می‌باشند و نوارهای جذبی در 2930 cm^{-1} و 2862 cm^{-1} که مربوط به ارتعاشات کششی پیوند (C-H) گروه پروپیل آمین هستند، اثبات می‌شود. دو نوار مشاهده شده در 3445 cm^{-1} و 1640 cm^{-1} به ترتیب می‌توانند مربوط به ارتعاش کششی (N-H) و ارتعاش خمشی NH_2 باشند. طیف FTIR نانو جاذب عاملدار شده پیک در 1687 cm^{-1} نشان می‌دهد که مربوط به ارتعاش کششی گروه آمید می‌باشد. این پیک اثبات می‌کند که متالوپورفیرین به‌طور کووالانسی و از طریق تشکیل پیوند آمیدی بین گروه‌های آمینی APTES و گروه‌های کربوکسیلیک پورفیرین به سطح نانو ذرات چسبیده است.



شکل ۴- طیف FTIR نانو جاذب مغناطیسی تهیه شده



شکل ۵- اثر pH بر حذف فلوئورید

۲-۲-۳ اثر زمان تماس

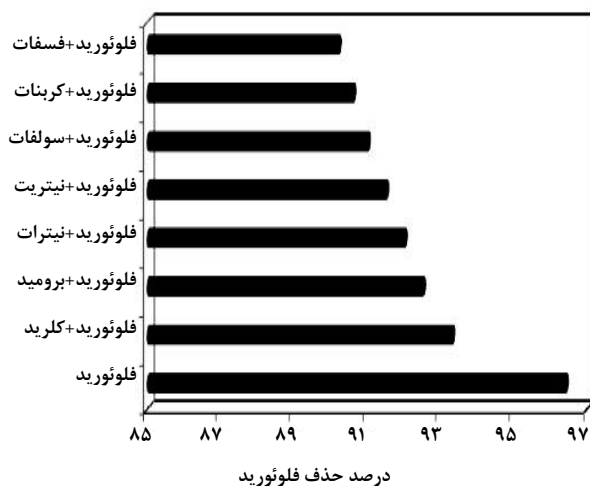
وابستگی زمانی حذف فلوئورید از محلول‌های آبی به زمان تماس از ۱ تا ۱۲۰ دقیقه بررسی گردید که نتایج در شکل (۶) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود زمان تماس بهینه ۴۰ min است که در آن تقریباً ۹۶/۷٪ فلوئورید حذف شده است.

۲-۳ مطالعات جذب

۲-۳-۱ اثر pH

کارآیی جاذب در محدوده $\text{pH}=(1-11)$ بررسی شد (شکل (۵)). جذب فلوئورید ابتدا با pH افزایش داشته و در محدوده $\text{pH}=(5-7)$ به بیشترین مقدار خود رسیده و در pH های قلیائی کاهش می‌یابد.

فلوئورید با اتم فلز مرکزی است که این مسئله اساس گزینش پذیری الکترودهای یون گزین مختلفی است که بر پایه متالوپورفیرین‌ها ساخته شده‌اند [۲۸-۲۴].



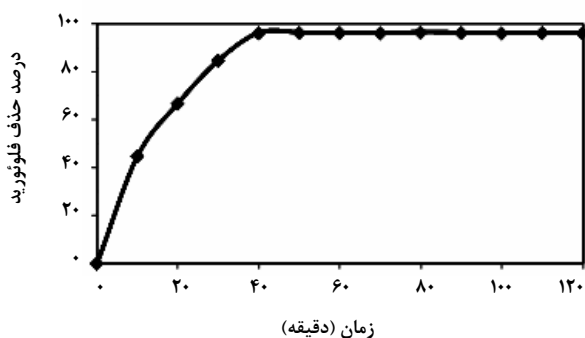
شکل ۸- اثر سایر آنیون‌های موجود در محلول بر حذف فلوئورید

۳-۲-۵ احیای نانوجاذب و امکان استفاده مجدد از آن

برای استفاده مکرر از نانوجاذب لازم است یون‌های فلوئورید جذب شده تحت شرایط مناسب واجذب شوند؛ در غیر اینصورت نانوجاذب به تدریج یون‌های فلوئورید را جمع کرده و سرانجام اشباع می‌شود. در این کار، واجذب یون‌های فلوئورید با غلظت‌های مختلف NaOH به‌عنوان شوینده انجام شد و بیشترین بازیافت F^- با غلظت 0.5 mM آن به‌دست آمد (جدول (۱)). همان‌گونه که ملاحظه می‌شود افزایش بیشتر غلظت محلول شوینده اثر منفی بر میزان فلوئورید بازیافت شده دارد که می‌تواند به علت آبکافت پیوند ایمیدی متالوپورفیرین با سطح مگنتیت و در نتیجه از دست رفتن مراکز فعال جذب باشد.

جدول ۱- داده‌های واجذب F^- با استفاده از غلظت‌های مختلف NaOH به‌عنوان شوینده

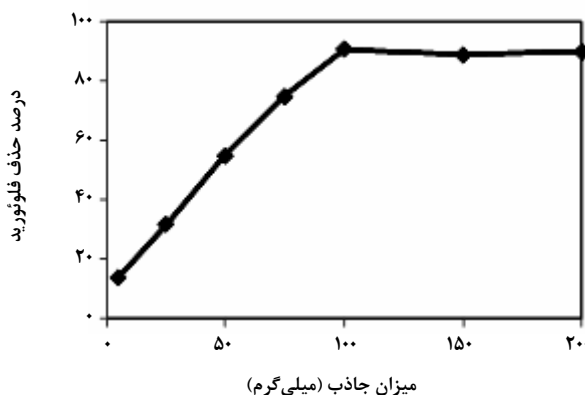
غلظت NaOH (mM)	درصد بازیافت F^-
0.1	35.1
0.25	53.2
0.5	98.0
0.75	84.2
1.0	69.8



شکل ۶- اثر زمان تماس بر حذف فلوئورید

۳-۲-۳ اثر میزان جاذب

اثر میزان جاذب (۲۰۰-۵ mg) بر حذف یون فلوئورید از یک محلول (۱۰ mg/Lit) بررسی شد. همان‌گونه که در شکل (۷) دیده می‌شود افزایش میزان جاذب درصد حذف یون فلوئورید را افزایش می‌دهد و این میزان در ۱۰۰ mg جاذب به بیشترین مقدار خود می‌رسد.



شکل ۷- اثر میزان جاذب بر حذف فلوئورید

۳-۲-۴ اثر آنیون‌های رقیب

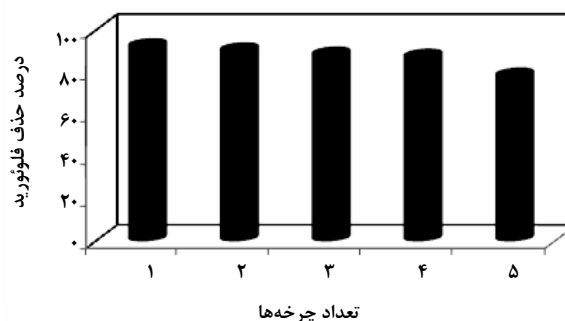
بسته به نوع منبع آب ممکن است بیش از یک آنیون در محیط وجود داشته باشند. با توجه به اینکه حضور این آنیون‌ها می‌تواند بر حذف فلوئورید تأثیرگذار باشد، اثر برخی آنیون‌های همزیست بر حذف فلوئورید توسط نانوجاذب پیشنهادی بررسی شد (شکل (۸)).

همان‌طور که ملاحظه می‌شود درصد حذف F^- در حضور آنیون‌های همزیست همچنان بالای ۹۰٪ است. برهمکنش انتخابی با یون فلوئورید نسبت به سایر آنیون‌ها به علت کئوردینانسی گزینشی

مراجع

- [1] D. Besten, "Dental Fluorosis: Its Use as a Biomarker", *Adv. Dent. Res.* 8(1), 105-110, (1994).
- [2] Norma Oficial Mexicana: NOM-127-SSA1-1994. *Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Limites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilizacion.* Mexico, D.F. *Diario Oficial de la Federacion CVIII* 13, 18 de Enero de (1996).
- [3] H. Buergi, L. Siebenhuner, E. Miloni, "Fluorine and thyroid gland function: a review of the literature." *Klin. Wochenschr.* 62, 564-569, (1984).
- [4] C.J.Huang, and J.C.Liu, "Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer" *Water Res.*, 33, 3403-3412 (1999).
- [5] T. Tsutsui, N. Suzuki, M. Ohmori, H. Maizumi, "Cytotoxicity, chromosome aberrations and unscheduled DNA synthesis in cultured human diploid fibroblasts induced by sodium fluoride." *Mutat. Res.* Apr. 139, 193-198, (1984).
- [6] *Guidelines for Drinking Water Quality, vol.1, 2nd ed.,* World Health Organization, Geneva, 1993.
- [7] C.J. Huang, and J.C. Liu, "Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer", *Water Res.* 33(16), 3403-3412, (1999).
- [8] S. Meenakshi, and N. Viswanathan, "Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption", *J. Colloid Interface Sci.*, 308 (2), 438-450, (2007).
- [9] S.V. Joshi, S.H. Mehta, A.P. Rao, and A.V. Rao, "Estimation of sodium fluoride using HPLC in reverse osmosis experiments", *Water Treat.*, 7, 207-211, (1992).
- [10] R. Simons, "Trace element removal from ash dam waters by nanofiltration and diffusion dialysis", *Desalination*, 89 (3), 325-341, (1993).
- [11] M. Hichour, F. Persin, J. Sandeaux, and C. Gavach, "Fluoride removal from waters by Donnan dialysis", *Sep. Purif. Technol.*, 18(1), 1-11, (2000).
- [12] M. Mohapatra, S. Anand, B.K. Mishra, D.E. Giles, P. Singh, "Review of fluoride removal from drinking water", *J. Environ. Manage.* 91, 67-77, (2009).
- [13] P. Miretzky, A.F. Cirelli, "Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: A review", *J. Fluorine Chem.* 132, 231-240, (2011).
- [14] X.L. Zhao, Y.L. Shi, Y.Q. Cai, and, S.F. Mou, "Cetyl trimethyl ammonium bromide-coated magnetic nanoparticles for the pre-concentration of phenolic compounds from environmental water samples", *Environ. Sci. Technol.* 1139, 178-184, (2008).
- [15] M. Ozmen, K. Can, G. Arslan, A. Tor, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, "Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using modified Fe₃O₄ magnetic nanoparticles", *Desalination*, 254, 162-169, (2010).

پس از نخستین احیا، مطالعات جذب تکرار گردید و سپس نانوجاذب مجدداً بازیابی و استفاده شد. پس از چهار تکرار متوالی میزان حذف فلوئورید تغییر چندانی نداشت (شکل ۹)) اما در تکرار پنجم بازدهی حذف به میزان ۱۴٪ افت کرد. این مسئله می‌تواند مبتنی بر یکی از دلایل زیر باشد: الف) از آنجا که درصد واجذب فلوئورید با سود کامل نیست، در هر مرحله مقداری از فلوئورید به‌صورت واجذب نشده بر روی نانوجاذب باقی مانده و مراکز فعال بتدریج کاهش می‌یابند. ب) همان‌گونه که شکل (۱) نشان می‌دهد اتصال متالوپورفیرین با سطح مگنتیت از طریق پیوند ایمیدی صورت گرفته است که می‌تواند در مجاورت سود هیدرولیز شده و باعث از دست رفتن مراکز فعال جذب شود.



شکل ۹- بازده حذف فلوئورید پس از پنج تکرار متوالی

۳-۲-۶ استفاده از نانوجاذب در پساب

به‌منظور بررسی کاربرد عملی نانوجاذب تهیه شده، عملیات فلوئورید زدائی در شرایط واقعی و بر روی فاضلاب صنعتی کارخانه بلور و شیشه‌سازی انجام شد. طی مراحل قلم زنی، پوشش‌دهی، شکل‌دهی و آبکاری در کارخانجات بلور و شیشه‌سازی، پسابی تولید می‌شود که حاوی فلوئورید است. آب تصفیه نشده حاوی $47/6$ (mg/Lit) فلوئورید بود که وقتی تحت شرایط بهینه به‌دست آمده در مراحل فوق در تماس با نانوجاذب قرار گرفت، این مقدار به $1/8$ (mg/Lit) کاهش یافت (بازدهی فلوئوریدزدائی $96/2$ ٪).

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه تهیه نانوجاذب مغناطیسی جدید برای حذف مؤثر یون‌های فلوئورید از فاضلاب‌های صنعتی گزارش شد. مزایای این نانوجاذب امکان جداسازی ساده آن توسط آهنربا از محیط، امکان احیای آن توسط محلول بازی و استفاده مجدد و بازدهی حذف بالای فلوئورید حتی در حضور سایر آنیون‌ها می‌باشد.

- [16] L. Ma'mani, M. Sheykhan, A. Heydari, M. Faraji, and, Y. Yamimni, "Sulfonic acid supported on hydroxyapatite-encapsulated- γ -Fe₂O₃ nanocrystallites as a magnetically Brønsted acid for N-formylation of amines", *Applied Catalysis A: General*, 377, 64-69, (2010).
- [17] K. Jainae, K. Sanuwong, J. Nuangjamnong, N. Sukpirom, F. Unob, "Extraction and recovery of precious metal ions in wastewater by polystyrene-coated magnetic particles functionalized with 2-(3-(2-aminoethyl thio)propylthio)ethanamine", *Chemical Engineering Journal*, 160, 586-593, (2010).
- [18] M. Biesaga, K. Pyrzynska, and, M. Trojanowicz, "Porphyrins in analytical chemistry. A review", *Talanta*, 50, 209-224, (2000).
- [19] Y. Kang, C. Lutz, S.A. Hong, D. Sung, J.S. Lee, J.H. Shin, H. Nam, G.S. Cha and M.E. Meyerhoff, "Development of a Fluoride-Selective Electrode based on Scandium(III) Octaethylporphyrin in a Plasticized Polymeric Membrane", *Bull. Korean Chem. Soc.* 31(6), 1601-1608, (2010).
- [20] Y. Kang, J.W. Kampf, M.E. Meyerhoff, "Optical fluoride sensor based on monomer-dimer equilibrium of scandium (III)-octaethylporphyrin in a plasticized polymeric film", *Analytica Chimica Acta* 598, 295-303, (2007).
- [21] M. Mifune, k. Sugimoto, A. Iwado, H. Akizawa, N. Motohashi, Y. Saito, "Flow Injection Analysis of Hydrogen Peroxide Using Glass-Beads Modified with Manganese(III)-Tetra(4-carboxyphenyl)porphine Derivative and Its Analytical Application to the Determination of Serum Glucose", *Anal. Sci.* 19(4), 569-573, (2003).
- [22] D. Maity, and, D.C. Agrawal, "Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media", *J. Magn. Magn. Mater.* 308(1), 46-55, (2007).
- [23] V.V. Egorov, E.M. Rakhman'ko, A.A. Rat'ko, "Metalloporphyrin-Based Anion-Selective Electrodes with Unusual Selectivity", *J. Anal. Chem.* 57, 46-53, (2002).
- [24] A.M. Pimenta, A.N. Araújo, M.C.B.S.M. Montenegro, C. Pasquini, J.J.R. Rohwedder, I.M. Raimundo Jr., "Chloride-selective membrane electrodes and optodes based on an indium (III) porphyrin for the determination of chloride in a sequential injection analysis system", *J. Pharm. Biomed. Anal.* 36, 49-55, (2004).
- [25] H.R. Seo, H.K. Lee, S. Jeon, "Improved thiocyanate-selective electrode based on tetra (trimethylphenyl)-porphyrinato manganese (III) chloride: The electronic and pH effects", *Bull. Korean Chem. Soc.* 25, 1484-1488, (2004).
- [26] E. Fagadar-Cosma, D. Vlascici, G. Fagadar-Cosma, O. Bizerea, A. Chiriac, "The study of the electrochemical behaviour of metallo-porphyrins with Co(II) and Co(III). Nitrite-selective electrode based on [5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphyrinato-N21, N22, N23, N24]Co(III)chloride", *Rev. Chim.* 55, 882-885, (2004).
- [27] J.T. Mitchell-Koch, M. Pietrzak, E. Malinowska, M.E. Meyerhoff, "Aluminum (III) Porphyrins as Ionophores for Fluoride Selective Polymeric Membrane Electrodes", *Electroanal.* 18, 551-557, (2006).
- [28] Ł. Gorski, M.E. Meyerhoff, E. Malinowska, "Polymeric membrane electrodes with enhanced fluoride selectivity using Zr(IV)-porphyrins functioning as neutral carriers", *Talanta* 63, 101-107, (2004).