

# کاربرد نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با مواد فعال در سطح (روآور) در استخراج، پیش تغلیظ و اندازه‌گیری آلاینده‌ها در نمونه‌های آبی

مریم عباس قربانی<sup>۱\*</sup>، احمد مشهدی<sup>۲</sup>، محمد شکوهی<sup>۳</sup>

۱- استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت

۲- شیمی‌دان، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

۳- استادیار شیمی فیزیک، پژوهشگاه صنعت نفت ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۳/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۹/۲۳

پیام نگار: abbasghorbanim@ripi.ir

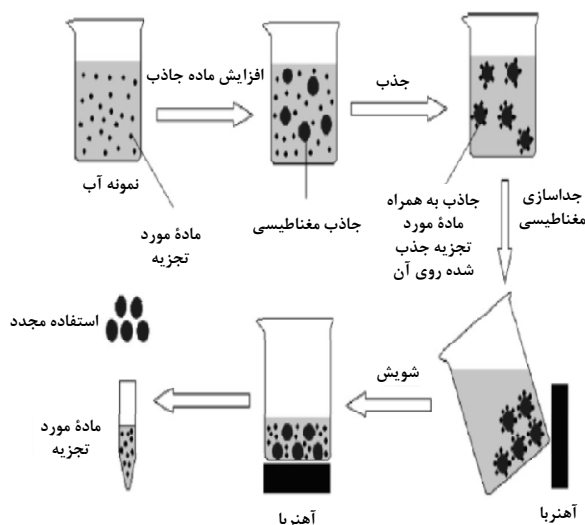
## چکیده

اندازه‌گیری و تعیین مقدار مواد آلاینده در آب اهمیت زیادی دارد. در سال‌های اخیر، به فناوری جداسازی بر اساس نانوذرات مغناطیسی، توجه بسیاری شده است. اصلاح سطح این نانوذرات باعث می‌شود به صورت گزینشی در استخراج به‌کار گرفته شوند و برای نمونه‌های با بافت‌های پیچیده نیز مناسب باشند. اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی باعث افزایش پایداری آن‌ها و جلوگیری از اکسایش آن‌ها نیز می‌شود. در این مقاله، کاربرد نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با مواد فعال در سطح برای جداسازی و پیش‌تغلیظ آلاینده‌ها در نمونه‌های آبی ارائه می‌شود. بهره‌گیری از نانوذرات مغناطیسی، علاوه بر کم‌هزینه بودن و بازده بالا، مشکلات استخراج فاز جامد قدیمی مانند فشردن جاذب در ستون و وقت‌گیر بودن و حجم زیاد حلال مصرفی، را ندارد.

کلیدواژه‌ها: نانوذرات مغناطیسی، مگنتیت، مواد فعال در سطح، میسل، ستیل تری متیل آمونیم برماید

## ۱- مقدمه

اکسیدها، هیدروکسیدها و اکسی‌هیدروکسیدهای آهن در زمینه‌های گوناگونی شامل: مایعات مغناطیسی، فوتوکاتالیست‌ها، تخریب کاتالیستی مواد آلی کلردار، عکس برداری تشخیصی و داروسازی کاربردهای پر دامنه‌ای دارند و در تحقیقات و فناوری از اهمیت زیادی برخوردارند [۱]. نانوذرات مغناطیسی می‌توانند در حکم جاذب‌های استخراج فاز جامد به‌کار گرفته شوند. در استخراج فاز جامد مغناطیسی (شکل (۱))، نانوذرات مغناطیسی به محلول حاوی نمونه مورد تجزیه و تحلیل اضافه می‌شود و یک مخلوطی از این مواد در نمونه مورد بررسی به دست می‌آید. سپس، در حالی که محلول ثابت و یا در حال به هم خوردن است؛ گونه‌های مورد بررسی به نانوذرات مغناطیسی جذب می‌شوند.



شکل ۱. مراحل استخراج با فاز جامد مغناطیسی.

\* تهران، پژوهشگاه صنعت نفت ایران، پژوهشکده گاز

کربن مونوکسید [۷]، اکسایش گزینشی  $\text{NH}_3$  و احیای گزینشی  $\text{NO}$  به وسیله  $[\text{NH}_3]_8$  و واکنش‌های دیگر کاربرد گسترده‌ای دارند. همچنین،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  به عنوان ماده پایه برای کاتالیزگرهای نانو طلا، در واکنش اپوکسی‌دارشدن استاتیرن به کار رفته است [۹].

روش‌های زیادی برای تولید نانوذرات اکسید آهن تاکنون به کار گرفته شده است. تجزیه‌ی سونوشیمیایی پنتاکربونیل آهن با کمک پلیمرهای محافظت کننده [۱۰-۱۲]، تابش میکروویو [۱۳]، رسوب‌گیری و هیدرولیز [۱۴]، پیرولیز لیزری [۱۵]، میکروامولسیون [۱۶]، سل-ژل، سنتز الکتروشیمیایی [۱۷]، تجزیه‌ی گرمایی فاز جامد [۱۸]، اکسایش نانوذرات آهن فلزی [۱۹ و ۲۰]، تجزیه حلال گرمایی [۲۱]، احیای نمک‌های آهن در میسل‌ها [۲۲] و مانند آنها از جمله این روش‌ها به‌شمار می‌آیند.

در این مقاله کاربرد نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با مواد فعال در سطح برای جداسازی و پیش‌تغلیظ آلاینده‌ها در نمونه‌های آبی بررسی می‌شود. در این روش نانوذرات مغناطیسی به محلول حاوی نمونه مورد آنالیز اضافه می‌شود و آمیزه‌ای از این مواد در نمونه مورد بررسی به دست می‌آید. سپس، درحالی که محلول ثابت و یا در حال هم خوردن است، گونه‌های مورد بررسی به نانوذرات مغناطیسی جذب می‌شود. نانوذرات مغناطیسی به همراه نمونه‌های به دام افتاده، با بهره‌گیری از یک جداکننده مغناطیسی که می‌تواند یک آهن‌ربای قوی باشد، از بافت نمونه جدا می‌شوند. سپس، گونه‌های مورد بررسی را می‌توان از طریق شویش با حلال مناسب از نانوذرات مغناطیسی جدا و تجزیه و تحلیل کرد. بهره‌گیری از این روش، آماده‌سازی نمونه را به نحو دامنهداری آسان می‌کند [۲۳]. در این روش، نیازی به فشردن جاذب در داخل کارتریج نیست که معمولاً در استخراج فاز جامد سنتی به کار گرفته می‌شود؛ افزون بر این، جداسازی فازها از یکدیگر نیز به راحتی با برقراری یک میدان مغناطیسی خارجی امکان‌پذیر می‌شود.

## ۲- ذرات مغناطیسی اصلاح شده با مواد فعال در سطح

نیم میسلها<sup>۴</sup> و میسلهای چسبنده<sup>۵</sup> که از جذب مواد فعال در سطح یونی بر روی اکسیدهای معدنی (مانند: آلومینا، سیلیکا، تیتانیم دی اکسید و اکسی هیدروکسیدهای آهن و...) به دست می‌آیند،

نانوذرات مغناطیسی به همراه نمونه‌های به دام افتاده با بهره‌گیری از یک جداکننده مغناطیسی، که می‌تواند یک آهن‌ربای قوی باشد، از بافت نمونه جدا می‌شوند. سپس گونه‌های مورد بررسی را می‌توان از طریق شویش با حلال مناسب از نانوذرات مغناطیسی جدا و آنالیز کرد. استفاده از این روش، آماده‌سازی نمونه را به شدت آسان می‌کند [۱]. در این روش نیازی به فشردن جاذب در داخل کارتریج نیست، که معمولاً در استخراج فاز جامد سنتی به کار گرفته می‌شود، و علاوه بر این جداسازی فازها از یکدیگر نیز به راحتی با بهره‌گیری از یک میدان مغناطیسی خارجی امکان‌پذیر می‌شود.

از میان نانوذرات مغناطیسی، اکسیدهای آهن نقش پر دامنه‌ای را برای بهره‌گیری در زمینه‌های مختلف بازی می‌کنند [۲]. مثلاً، مگنتیت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) و مگامیت ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) به مقدار زیادی برای مطالعات تجزیه‌ای با اهمیت‌اند [۱]. باید به این نکته توجه کرد که نانوذرات اکسیدهای آهن می‌توانند به سهولت به یکدیگر بچسبند و ذرات بزرگ‌تری را به وجود آورند که نسبت به نانوذره اولیه خواص مغناطیسی دیگری خواهند داشت [۱]. نکته دیگر از این قرار است که این نانوذرات مغناطیسی ناشی از اکسیدهای فلزی نمی‌توانند به صورت گزینشی در استخراج به کار گرفته شوند و علاوه بر این، برای نمونه‌های با بافت‌های پیچیده نیز نامناسب‌اند. بنابراین، ایجاد یک پوشش مناسب به منظور رفع عیب یاد شده در بالا، بسیار مهم و اساسی است. اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی به افزایش پایداری آن‌ها و جلوگیری از اکسایش آن‌ها می‌انجامد.

در میان اکسی هیدروکسیدهای آهن،  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  (ژوئیت<sup>۱</sup>) یکی از مواد تشکیل‌دهنده خاک و معادن آهن و یکی از محصولات اصلی فرسایش سنگ‌هاست. ژوئیت به دلیل داشتن ساختار کانالی باز توانایی نگهداری یا جذب سطحی یون‌ها و جلوگیری از مهاجرت آن‌ها در محلول را دارد [۲].

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (هماتیت<sup>۲</sup>) به سبب برخورداری از خواص ساختاری و مغناطیسی برای طراحی دستگاه‌های نوری و الکترونیکی و برای بهره‌برداری به عنوان رنگ دانه در پوشش‌دهی سطوح، از اهمیت بالایی برخوردار است [۳].

اکسیدهای آهن به عنوان کاتالیست در سنتز استاتیرن [۴]، تولید فوتوکاتالیستی اکسیژن و هیدروژن از تجزیه آب [۵ و ۶]، حذف

3. Micelle  
4. Hemimicelles  
5. Admicelles

1. Goethite  
2. Hematite

جذب شود. در نتیجه مواد مورد تجزیه (آنالیت‌ها) می‌توانند بر اثر برهمکنش‌های ماده آگریز با نیم‌میسله‌ها استخراج شوند. از مزایای این روش استخراج فاز جامد مغناطیسی می‌توان به بازده استخراج بالا، زمان کوتاه تجزیه و آسانی آماده سازی جاذب اشاره کرد. این مزیت‌ها حاکی از آن‌اند که این روش دارای پتانسیل یک روش تجزیه‌ای برای تجزیه و تحلیل مقادیر ناچیز از ترکیبات آلی در نمونه‌های آبی است.

نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با ماده فعال سطح اکتادسیل تری متیل آمونیم برماید (OTAB) به صورت نیم‌میسله مخلوط، توسط سان<sup>۴</sup> و همکاران، برای استخراج و تغلیظ سولفونامیدها از نمونه‌های آبی به کار گرفته شد [۲۸]. ضریب تغلیظ ۱۰۰۰ برای استخراج از ۵۰۰ میلی لیتر نمونه آبی به دست آمد. میزان تفکیکها بین ۰/۰۲۴ تا ۰/۰۳۳ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. میزان بازیابی برای مواد مورد تجزیه (۷۰٪ تا ۱۰۲٪) و RSDهای مناسب (۱٪ تا ۶٪) در نمونه‌های آبی حاوی استاندارد داخلی به دست آمد.

نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با سدیم دودسیل سولفات (SDS)، به عنوان جاذب SPE برای استخراج جیوه (II) [۲۹]، سبز مالاکیت<sup>۵</sup> و سبز لوکو-مالاکیت<sup>۶</sup> [۳۰] از نمونه‌های آبی نیز به کار گرفته شد. در این موارد ماده فعال در سطح آنیونی SDS بر روی سطح مگنتیت که به ازای pH=۳ دارای بار مثبت است، جذب می‌گردد و نیم‌میسله تشکیل می‌شود. با افزایش مقدار SDS، تشکیل میسله‌های چسبنده نیز امکان‌پذیر می‌شود، بنابراین هم برهمکنش‌های الکتروستاتیکی و هم برهمکنش‌های آگریزی برقرارند. جیوه به صورت کمپلکس تیوکتون مایکله  $[Hg_2(TMK)_4]^{2+}$  توسط نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با SDS از نمونه‌های آبی استخراج شده است [۲۹]. در مقایسه با سایر روش‌های به کار رفته در استخراج و تغلیظ جیوه (مانند LLE، SPE و استخراج نقطه ابری (CPE))، روش ارائه شده دارای ضریب غلظت بالاتر، محدوده خطی وسیع‌تر و مقادیر حدتشخیص پایین‌تری است. علاوه بر این، مقادیر RSD نیز در محدوده قابل قبولی است.

اخیراً به عنوان جاذب مطلوبی برای SPE<sup>۱</sup> با نتایج بسیار خوب به کار گرفته شده‌اند [۲۴ و ۲۵]. نیم‌میسله‌ها در واقع شامل یک ساختار تک لایه‌اند که بین عوامل فعال در سطح از سر باردارشان بر روی سطح اکسید معدنی با بار مخالف پیوند برقرار کرده‌اند و دم هیدروکربنی آن‌ها داخل محلول شناور است. با افزایش غلظت عوامل فعال در سطح تعداد مولکول‌های پیوندیافته بر سطح افزایش می‌یابد و در نهایت سطح اکسید فلزی به حالت اشباع درمی‌آید؛ در نتیجه، برهمکنش بین دنباله‌های آب‌گریز به تولید میسله‌های چسبنده می‌انجامد. در این فاز نیم‌میسله‌های مخلوط<sup>۲</sup> که در واقع شامل نیم‌میسله‌ها و میسله‌های چسبنده هستند، بر روی سطح اکسید فلزی تشکیل می‌شود. یکی از خواص مهم این جاذب‌ها از این قرار است که سطح نیم‌میسله‌ها آب‌گریز است، در حالی که سطح میسله‌های چسبنده یونی است که این خود به فراهم شدن سازوکارهای مختلف برای بازداری نمونه‌ها منجر می‌شود.

در جدول (۱) برخی کاربردهای نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با مواد فعال در سطح با تشکیل نیم‌میسله‌های مخلوط برای استخراج آلاینده‌ها از نمونه‌های آبی را مشاهده می‌کنید. در جدول (۲) نمونه‌هایی مختلف از مواد فعال در سطح به کار رفته برای اتصال بر سطح نانوذرات مغناطیسی با بار مخالف (ناشی از برهمکنش‌های الکتروستاتیکی) درج شده‌اند.

نانوذرات مغناطیسی یک نقطه پتانسیل بار صفر<sup>۳</sup> (PZC) دارند. این نقطه معادل یک pH است که بار سطح ذره صفر است. در مقادیر pH کمتر از PZC سطح ذرات دارای بار مثبت، در مقادیر pH بالاتر از PZC دارای بار منفی است.

در دو تحقیق مشابه، نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  با پوشش ستیل تری متیل آمونیم برماید (CTAB) به صورت نیم‌میسله مخلوط، برای اندازه‌گیری و تغلیظ ترکیبات فنولی در نمونه‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت [۲۶ و ۲۷]. در غیاب CTAB، نمونه‌های مورد آنالیز را مگنتیت به شدت جذب می‌کنند. با افزایش CTAB، میزان بازده استخراج به شدت افزایش یافته است که دلیل آن شکل‌گیری نیم‌میسله‌ها بر روی سطح مگنتیت است. CTAB بار ماده فعال در سطح کاتیونی مثبت است و می‌تواند به صورت الکتروستاتیکی بر روی سطح مگنتیت که با pH معادل ۹ یا ۹/۵ دارای بار منفی است،

4. Sunet al.  
5. Malachite green  
6. Leuco-Malachite Green

1. Solid Phase Extraction  
2. Mixed Hemimicelles  
3. Potential of Zero Charge

جدول ۱. کاربرد نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با ماده فعال در سطح در استخراج آلاینده‌ها از نمونه‌های آبی.

مرجع	دقت (% RSD)	بازایی (درصد)	حد تشخیص (نانو گرم بر لیتر)	تکنیک شناسایی	مواد مغناطیسی	ضریب ضریب غلظت	مقدار ماده مغناطیسی (میلی گرم)	زمان استخراج (دقیقه)	حجم نمونه (میلی لیتر)	تجزیه گر
[۲۶]	۲-۷	۶۸-۱۰۴	۱۲-۳۴	کروماتوگرافی مایع- فلوروسانی	نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با ستیل تری متیل آمونیم برمید	۸۰۰	۱۰۰+۵۰	۳۵	۸۰۰	ترکیبات فتولی
[۲۷]	۶/۰<	۸۳-۹۸	۱۱۰-۱۵۰	کروماتوگرافی مایع- UV	نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با ستیل تری متیل آمونیم برمید	۷۰۰	۱۰۰+۶۰	۱۵	۷۰۰	کلروفنول‌ها
[۲۸]	۱-۶	۷۰-۱۰۲	۲۴-۳۳	کروماتوگرافی مایع- UV	نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با اکتادسیل تری متیل آمونیم برمید	۱۰۰۰	۱۰۰+۱۰۰	۱۵	۵۰۰	سولفون آمیدها
[۲۹]	۵/۲-۴/۷	۹۰-۱۰۵	۴۰	پلاسمای جفت شده القایی- طیف سنجی نشر نوری	نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با سدیم دودسیل سولفات	۱۳۳۰	۱۰۰+۵۰	۱	۱۰۰۰	جیوه
[۳۰]	۰/۸-۱/۶	۹۲-۱۰۴	۲۸۰	UV- VIS طیف سنجی	نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با سدیم دودسیل سولفات	۵۰	۱۰۰	۱/۵	۱۰۰	سبز مالاکیت و سبز لوکو- مالاکیت
[۳۱]	۱-۶	۶۶-۱۰۶	۷-۱۴	کروماتوگرافی مایع- فلوروسانی	نانوذرات مگنتیت- سیلیکا- پوشش داده شده با ستیل پیریدینیوم کلرید	۱۴۰۰	۱۰۰+۵۰	۱۰	۸۰۰	ترکیبات فتولی
[۳۳]	۲-۶	۶۷-۸۶	۹۰	کروماتوگرافی مایع- UV	نانوذرات مگنتیت- آلومینا پوشش داده شده با سدیم دودسیل سولفات	۱۰۰۰	۱۰۰+۸۰	۱۵	۵۰۰	تری متو پریم
[۳۹]	۱-۷	۸۵-۹۴	۰/۱-۰/۳۵	کروماتوگرافی مایع- فلوروسانی	نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با آلکیل کریوکسیلات	۱۱۶	۲۰۰	۱۵	۳۵۰	میدروکربن های آروماتیک حاوی

ماده فعال در سطح + نانو ذرات مغناطیسی (mg)= مقدار ماده مغناطیسی

جدول ۲. نمونه‌هایی از مواد فعال در سطح به کار رفته برای اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی با استفاده از برهمکنش‌های الکتروستاتیکی.

مرجع	نوع مادهٔ فعال در سطح	مواد فعال در سطح	نوع بار سطح نانوذرات مغناطیسی	محلول نمونه pH	(PZC) نقطه بار صفر نانو ذرات مغناطیسی	نانوذرات مغناطیسی
[۲۷]	کاتیونی	ستیل تری متیل آمونیم برمید	منفی	۹/۵	۶/۵	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
[۲۸]	کاتیونی	ستیل تری متیل آمونیم برمید	منفی	۹/۰	۶/۵	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
[۲۹]	کاتیونی	اکتادسیل تری متیل آمونیم برمید	منفی	۹/۰	۶/۵	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
[۳۰]	آنیونی	سدیم دودسیل سولفات	مثبت	۳/۰	۶/۵	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
[۳۱]	آنیونی	سدیم دودسیل سولفات	مثبت	۳/۰	۶/۳	γ- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
[۳۳]	کاتیونی	ستیل تری متیل آمونیم برمید	منفی	۷/۰	۳/۳	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ SiO <sub>2</sub>
[۳۹]	آنیونی	سدیم دودسیل سولفات	مثبت	۲/۰	n.r.	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

گزارش نشده: n.r.

یکی از بزرگ‌ترین مشکلات استفاده از این جاذب‌ها به همراه نیم‌میسل و میسل‌های چسبنده، غلظت زیاد مادهٔ فعال در سطح موجود در نمونه شویش شده است که می‌تواند باعث بروز مزاحمت در آشکارسازی با روش‌هایی مانند UV، فلوئورسانی و MS بشود. بالسترویل-گومز<sup>۲</sup> و روبیو<sup>۳</sup> امکان استفاده از مواد فعال در سطح جدید، مانند آلکیل کربوکسیلات‌ها را در استخراج بررسی کردند [۳۹] در این حالت بر خلاف سایر مواد فعال در سطح مصرف‌شده که تنها برهمکنش‌های الکتروستاتیکی باعث برقراری پیوند بین مواد فعال در سطح و سطح جاذب می‌شود، آلکیل کربوکسیلات‌ها امکان جذب شیمیایی روی نانوذرات مگنتیت نیز برایشان فراهم است که این امر باعث می‌شود محلول شویشی نهایی دارای میزان مادهٔ فعال در سطح فوق‌العاده کمتری باشد. در این تحقیق، نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با نیم‌میسل‌های حاصل از آلکیل کربوکسیلات‌ها (C<sub>۱۸</sub>-C<sub>۱</sub>) برای استخراج PAH‌ها از نمونه‌های آبی قبل از

معمولاً Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> خالص به راحتی اکسید می‌شود و خواص مغناطیسی خود را خصوصاً در مقادیر pH کمتر از ۴ به راحتی از دست می‌دهد. بنابراین، در برخی از پژوهش‌ها، پژوهشگران ترجیح داده‌اند ابتدا مگنتیت را با لایه‌ای از سیلیکا [۳۱ و ۳۲] یا آلومینا [۳۳] پوشش دهند و سپس مگنتیت پوشش داده شده را برای ایجاد نیم‌میسل به کمک عامل فعال در سطح به کار برند. این مواد سپس به عنوان یک جاذب موثر برای استخراج ترکیبات فنلی [۳۱] و تریمتوپرایم [۳۳] از نمونه‌های آبی به کار رفته‌است.

استفاده از نیم‌میسل‌ها و میسل‌های چسبنده همراه با ذرات مغناطیسی با ابعاد میکرو به عنوان جاذب توسط برخی پژوهشگران گزارش شده است [۳۴-۳۸]. اما معمولاً در این شرایط مقادیر بیشتری از جاذب (حدود ۰/۵ گرم) مصرف شده است، در حالی که با بهره‌گیری مگنتیت در ابعاد نانومتر، معمولاً حدود ۰/۱ گرم از جاذب برای استخراج کسر زیادی از تجزیه‌گر کفایت می‌کند.

2. Ballesteros-Go'mez  
3. Rubio

1. Trimethoprim

- [7] Li, P., Miser, D., Rabiei, S., Yadav, R. T., Hajaligol, M. R., "The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles", *Applied Catalysis B: Environmental*, 43, 151-162, (2003).
- [8] Fabrizioli, P., Burgi, T., Baiker, A., "Environmental Catalysis on Iron Oxide-Silica Aerogels: Selective Oxidation of  $\text{NH}_3$  and Reduction of  $\text{NO}$  by  $\text{NH}_3$ ", *Journal of Catalysis*, 206, 143-154, (2002).
- [9] Patil, N. S., Uphade, B. S., McCulloh, D. G., Bhargava, S. K., Choudhary, V. R., "Styrene epoxidation over gold supported on different transition metal oxides prepared by homogeneous deposition-precipitation", *Catalysis Communications*, 5, 681-685, (2004).
- [10] Ziolo, R. F., Giannelis, E. P., Weinstein, B. A., O'Hore, M. P., Ganguly, B. N., Mehrotra, V., Russell, M. W., Huffman, D. R., "Matrix-Mediated Synthesis of Nanocrystalline  $\text{ggr-Fe}_2\text{O}_3$ : A New Optically Transparent Magnetic Material", *Science*, 257, 219-223, (1992).
- [11] Suslick, K. S., Fang, M. T., "Hyeon, Sonochemical Synthesis of Iron Colloids", *Journal of the American Chemical Society*, 118, 11960-11961, (1996).
- [12] Suslick, K. S., Hyeon, T., Fang, M., "Nanostructured Materials Generated by High-Intensity Ultrasound: Sonochemical Synthesis and Catalytic Studies", *Chemistry of Materials*, 8, 2172-2179, (1996).
- [13] Liao, X., Zhu, J., Zhong, W., Chen, H. Y., "Synthesis of amorphous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles by microwave irradiation", *Materials Letters*, 50, 341-346, (2001).
- [14] Khaleel, A. A., "Nanostructured Pure  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  via Forced Precipitation in an Organic Solvent", *Chemistry-a European Journal*, 10, 925-932, (2004).
- [15] Veintemillas-Verdaguer, S., Morales, M. P., Serna, C. J., "Effect of the oxidation conditions on the maghemites produced by laser pyrolysis", *Applied Organometallic Chemistry*, 15, 365-372, (2001).
- [16] Chhabra, V., Ayyub, P., Chattopadhyay, S., Maitra, A. N., "Preparation of acicular  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles from a microemulsion-mediated reaction", *Materials Letters*, 26, 21-26, (1996).
- [17] Pascal, C., Pascal, J. L., Favier, F., Elidrissi-Moubtassim, M. L., Payen, C., "Electrochemical Synthesis for the Control of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Nanoparticle Size. Morphology, Microstructure, and Magnetic Behavior", *Chemistry of Materials*, 11, 141-147, (1999).
- [18] Zboril, R., Machala, L., Mashlan, M., Sharma, V., "Iron(III) Oxide Nanoparticles in the Thermally Induced Oxidative Decomposition of Prussian Blue,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ", *Crystal Growth and Design*, 4, 1317-1325, (2004).
- [19] Hyeon, T., Su-Seong, L., Park, J., Chung, Y., Hyon-Bin N., "Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process", *Journal of the American Chemical Society*, 123, 12798-12801, (2001).
- [20] Casula, M. F., Jun, Y. W., Zaziski, D. J., Chan, E. M., Corrias, A., Alivisatos, A. P., "The Concept of Delayed Nucleation in Nanocrystal Growth Demonstrated for the Case of Iron Oxide Nanodisks", *Journal of the American Chemical Society*, 128, 1675-1682, (2006).
- [21] Redl, F. X., Black, C. T., Papaefthymiou, G. C., Sandstrom, R. L., Yin, M., Zeng, H., Murray, C. B., O'Brien, S. P., "Magnetic, Electronic, and Structural Characterization of Nonstoichiometric Iron Oxides at the Nanoscale", *Journal of the American Chemical Society*, 126, 14583-14599, (2004).
- کروماتوگرافی مایع مورد استفاده قرار گرفت. توان تفکیک بین ۰/۱ تا ۰/۲۵ نانوگرم بر لیتر با این روش حاصل شد.
- ### ۳- نتیجه گیری کلی
- آلاینده‌های شیمیایی برای محیط‌های آبی تهدیدی جدی به‌شمار می‌آیند. از آنجا که غلظت آلاینده‌ها در نمونه‌های آبی بسیار ناچیز است، پیش‌تغلیظ و جداسازی آن‌ها قبل از تجزیه دستگاهی بسیار اهمیت دارد. در این مقاله کاربرد نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با ماده فعال در سطح در جداسازی و پیش‌تغلیظ آلاینده‌ها در نمونه‌های آبی بررسی شده است. از جمله مزیت بهره‌گیری از نانوذرات مگنتیت برای جداسازی، مراحل آسان آماده‌سازی نمونه است، زیرا نیازی به فشردن ماده جاذب در کارتریج نیست، که در روش‌های فاز جامد قدیمی استفاده می‌شد. اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی با ماده فعال در سطح باعث می‌شود به صورت گزینشی در استخراج آلاینده‌ها نمونه‌های آبی به‌کار گرفته شوند. همچنین از دیگر مزایای روش استخراج فاز جامد مغناطیسی می‌توان به بازده بالا، حجم شکست زیاد و زمان تجزیه کوتاه اشاره کرد. این مزایا نشان می‌دهد که این روش دارای پتانسیل یک روش تجزیه‌ای برای تجزیه مقادیر ناچیز از ترکیبات آلی در نمونه‌های آبی است.
- ### مراجع
- [1] Cornell, R. M., Schwertmann, U., "The Iron Oxides, VCH", Weinheim, pp. 7-33, (1996).
  - [2] Zheng, Y., Cheng, Y., Wang, Y., Bao, F., Zhou, L., Wei, X., Zhang, Y., Zheng, Q., "Quasicyclic  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Nanoparticles with Excellent Catalytic Performance", *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 3093-3097, (2006).
  - [3] Matijevic, E., "Preparation and properties of uniform size colloids *Chemistry of Materials*", 5, 412-426, (1993).
  - [4] Shekhah, O., Ranke, W., Schule, A., Kolios, G., Schlogl, R., "Styrene Synthesis: High Conversion over Unpromoted Iron Oxide Catalysts under Practical Working Conditions", *Angewandte International Edition Chemie*, 42, 5760-5763, (2003).
  - [5] Gondal, M. A., Hameed, A., Yamani, Z. H., Suwaiyan, A., "Production of hydrogen and oxygen by water splitting using laser induced photo-catalysis over  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ", *Applied Catalysis A: General*, 268, 159-167, (2004).
  - [6] Jr, W. B., Baltrus, J. P., Khan, S. U. M., "Photoresponse of p-Type Zinc-Doped Iron(III) Oxide Thin Films", *Journal of the American Chemical Society*, 126, 10238-10239, (2004).

- [22] Wilcoxon, J. P., Provencio, P. P., "Use of Surfactant Micelles to Control the Structural Phase of Nanosize Iron Clusters", *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 9809-9812, (1999).
- [23] Chen, L., Zhang, X., Sun, L., Xu, Y., Zeng, Q., Wang, H., Xu, H., Yu, A., Zhang, H., Ding, L., "Fast and Selective Extraction of Sulfonamides from Honey Based on Magnetic Molecularly Imprinted Polymer", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 10073-10080, (2009).
- [24] Saitoh, T., Nakayama, Y., Hiraide, M., "Concentration of chlorophenols in water with sodium dodecylsulfate- $\gamma$ -alumina admicelles for high-performance liquid chromatographic analysis", *Journal of Chromatography A*, 972, 205-209, (2002).
- [25] Merno, F., Rubio, S., Perez-Bendito, D., "Evaluation and Optimization of an On-Line Admicelle-Based Extraction-Liquid Chromatography Approach for the Analysis of Ionic Organic Compounds", *Analytical Chemistry*, 76, 3878-3886, (2004).
- [26] Zhao, X., Shi, Y., Cai, Y., Mou, S., "Cetyltrimethylammonium Bromide-Coated Magnetic Nanoparticles for the Preconcentration of Phenolic Compounds from Environmental Water Samples", *Environmental Science and Technology*, 42, 1201-1206, (2008).
- [27] Li, J., Zhao, X., Shi, Y., Cai, Y., Mou, S., Jiang, G., "Mixed hemimicelles solid-phase extraction based on cetyltrimethylammonium bromide-coated nanomagnets  $Fe_3O_4$  for the determination of chlorophenols in environmental water samples coupled with liquid chromatography/spectrophotometry detection", *Journal of Chromatography A*, 1180, 24-31, (2008).
- [28] Sun, L., Chen, L., Sun, X., Du, X., Yue, Y., He, D., Xu, H., Zeng, Q., Wang, H., Ding, L., "Analysis of sulfonamides in environmental water samples based on magnetic mixed hemimicelles solid-phase extraction coupled with HPLC-UV detection", *Chemosphere*, 77, 1306-1312, (2009).
- [29] Faraji, M., Yamini, Y., Rezaee, M., "Extraction of trace amounts of mercury with sodium dodecylsulfate-coated magnetite nanoparticles and its determination by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry", *Talanta*, 81, 831-836, (2010).
- [30] Afkhami, A., Moosavi, R., Madrakian, T., "Preconcentration and spectrophotometric determination of low concentrations of malachite green and leuco-malachite green in water samples by high performance solid phase extraction using maghemite nanoparticles", *Talanta*, 82, 785-789, (2010).
- [31] Zhao, X., Shi, Y., Wang, T., Cai, Y., Jiang, G., "Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples", *Journal of Chromatography A*, 1188, 140-147, (2008).
- [32] Wang, S., Tang, J., Zhao, H., Wan, J., Chen, K., "Synthesis of magnetite-silica core-shell nanoparticles via direct silicon oxidation", *Journal of Colloid and Interface Science*, 432, 43-46, (2014).
- [33] Sun, L., Zhang, C., Chen, L., Liu, J., Jin, H., Xu, H., Ding, L., "Preparation of alumina-coated magnetite nanoparticle for extraction of trimethoprim from environmental water samples based on mixed hemimicelles solid-phase extraction", *Analytica Chimica Acta*, 638, 162-168, (2009).
- [34] Zhao, X. L., Li, J. D., Shi, Y. L., Cai, Y. Q., Mou, S. F., Jiang, G. B., "Determination of perfluorinated compounds in wastewater and river water samples by mixed hemimicelle-based solid-phase extraction before liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry detection", *Journal of Chromatography A*, 1154, 52-59, (2007).
- [35] Wang, W., Chen, B., Huang, Y., "Eggshell Membrane-Based Biotemplating of Mixed Hemimicelle/Admicelle as a Solid-Phase Extraction Adsorbent for Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, 8051-8059, (2014).
- [36] Li, J. D., Cai, Y. Q., Shi, Y. L., Mou, S. F., Jiang, G. B., "Determination of sulfonamide compounds in sewage and river by mixed hemimicelles solid-phase extraction prior to liquid chromatography-spectrophotometry", *Journal of Chromatography A*, 1139, 178-184, (2007).
- [37] Olkowska, E., Polkowska, Z., Namieśnik, J., "A solid phase extraction-ion chromatography with conductivity detection procedure for determining cationic surfactants in surface water samples", *Talanta*, 116, 210-216, (2013).
- [38] Lunar, L., Rubio, S., Perez-Bendito, D., "Analysis of linear alkylbenzenesulfonate homologues in environmental water samples by mixed admicelle-based extraction and liquid chromatography/mass spectrometry", *Analyst*, 131, 835-841, (2006).
- [39] Ballesteros-Gomez, A., Rubio, S., "Hemimicelles of Alkyl Carboxylates Chemisorbed onto Magnetic Nanoparticles: Study and Application to the Extraction of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Water Samples", *Analytical Chemistry*, 81, 9012-9020, (2009).