



Application of a Functionalized Magnetic Metal-Organic Framework Nanoadsorbent for Extraction/Determination of Arsenic in Rice and Canned Tuna Samples Consumed in the Iranian Market

A. Zanganeh¹, H. R. Ghasempour^{2*}, M. Kazem Koohi³, N. Karimi⁴

1- Ph. D. Student of Food Science & Technology, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Kermanshah Branch Islamic Azad University, Kermanshah, Iran

2- Associate Professor of Biology, Department of Biology, Faculty of Science, Razi University, Kermanshah, Iran, Corresponding author

3- Associate Professor of Toxicology, Department of Basic Sciences, Faculty of Veterinary Medicine, University of Tehran, Tehran, Iran

4- Professor of Biology, Department of Biology, Faculty of Science, Razi University, Kermanshah, Iran

Email: ghasempourh11@gmail.com

Abstract

In this study, a magnetic metal-organic framework functionalized with 8-aminoquinoline was synthesized to monitor and measure arsenic in rice and tuna samples consumed in the Iranian market. After identifying the nanoadsorbent by FT-IR, SEM, TEM, VSM, XRD, CHN, DLS, Zeta potential and BET methods, parameters affecting adsorption and desorption were optimized. Optimization of the extraction process was performed by the experimental design method based on a three levels Box-Behnken design. Then the desired method was validated and finally, the synthesized adsorbent was used to monitor and measure arsenic in rice and tuna samples consumed in the Iranian market. The optimal extraction conditions were: pH of the sample solution, 3.6; adsorption time, 12 minutes; nanoadsorbent dose, 16 mg; type and concentration of elution solvent, 0.06 M nitric acid; elution time, 8.5 minutes; eluent volume, 0.8 ml. Under the optimal conditions, the detection limit of the method was equal to 0.01 µg/l, and the method exhibited good accuracy in the analysis of the sample with the confirmed concentration. Under the optimal conditions, the desired method was evaluated in order to monitor and measure arsenic in rice and tuna samples available in the Iranian market, and very good results were obtained. The most important advantages of the present method are its simplicity, easiness, time saving and high accuracy.

Received: 3 July 2022

Accepted: 14 September 2022

Page Number: 50-67

Keywords:

Magnetic Metal-Organic Framework,
Rice and Canned Tuna samples,
Arsenic,
Functionalization,
Monitoring

Please Cite this Article Using:

Zanganeh, A., Ghasempour, H. R., Kazem Koohi, M., & Karimi, N. (2023). Application of a Functionalized Magnetic Metal-Organic Framework Nanoadsorbent for Extraction/Determination of Arsenic in Rice and Canned Tuna Samples Consumed in the Iranian Market. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(129), 50-67, [In Persian].



کاربرد چارچوب فلز - آلی مغناطیسی عامل دار شده به منظور پایش و اندازه گیری آرسنیک در نمونه های برنج و تن ماهی مصرفی در بازار ایران

ابوالقاسم زنگنه^۱، حمیدرضا قاسم پور^{۲*}، محمد کاظم کوهی^۳، ناصر کریمی^۴

۱- دانشجوی دکتری علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

۲- دانشیار زیست شناسی، گروه زیست شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

۳- دانشیار سم شناسی، دانشکده دامپزشکی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۴- استاد زیست شناسی، گروه زیست شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

پیام نگار: ghasempourh11@gmail.com

چکیده

در این مطالعه یک چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل دار شده با ۸-آمینو کینولین به منظور پایش و اندازه گیری آرسنیک در نمونه های برنج و تن ماهی مصرفی در بازار ایران سنتز شد. پس از شناسایی نانوجاذب با روش های طیف بینی زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، تجزیه عنصری، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)، پراکندگی نور پویا (DLS)، پتانسیل زتا، مغناطیس سنجی لرزشی نمونه (VSM) و آنالیز سطح BET، مشخصه های مؤثر بر جذب و واجذب بهینه شد. سپس روش مورد نظر اعتبار سنجی شد و در پایان، جاذب سنتز شده برای اندازه گیری آرسنیک در نمونه های برنج و تن ماهی مصرفی در بازار ایران، به کار گرفته شد. برآورد شرایط بهینه استخراج با استفاده از طراحی آزمایش بر اساس روش سه سطحی باکس-بکین در دو مرحله جذب و شویش انجام شد. شرایط بهینه استخراج عبارت بودند از pH محلول نمونه: ۳/۶، زمان جذب: ۱۲ دقیقه، دوز جاذب: ۱۶ میلی گرم، نوع و غلظت حلال شویش: ۰/۰۶ مولار نیتریک اسید، زمان شویش: ۸/۵ دقیقه، حجم حلال شویش: ۰/۸ میلی لیتر. تحت شرایط بهینه حد تشخیص روش برابر با ۰/۰۱ میکروگرم در لیتر به دست آمد و روش صحتی خوبی را در تجزیه نمونه با غلظت تأیید شده نشان داد. تحت شرایط بهینه، روش مورد نظر به منظور پایش و اندازه گیری آرسنیک در نمونه های برنج و تن ماهی مصرفی موجود در بازار ایران، ارزیابی و نتایج بسیار خوبی حاصل شد. از مهم ترین برتری های روش حاضر می توان به سرعت، سهولت، صرفه جویی در زمان، دقت و صحت بالا اشاره کرد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۶/۲۳

شماره صفحات: ۵۰ تا ۶۷

کلیدواژه ها:

چارچوب فلز-آلی مغناطیسی،

برنج و تن ماهی،

آرسنیک،

عامل دار کردن،

پایش

* کرمانشاه، دانشگاه رازی، دانشکده علوم، گروه زیست شناسی

استناد به مقاله:

زنگنه، ابوالقاسم، قاسم پور، حمیدرضا، کوهی، محمد کاظم، و کریمی، ناصر. (۱۴۰۲). کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل دار شده به منظور پایش و اندازه گیری آرسنیک در نمونه های برنج و تن ماهی مصرفی در بازار ایران. نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۲(۱۲۹)، ۶۷-۵۰.

۱. مقدمه

توسعه روزافزون فناوری در بخش‌های مختلف از جمله کشاورزی و به‌ویژه استفاده از کودها و سموم شیمیایی مختلف، باعث ورود آلاینده‌های خطرناکی هم چون فلزات سنگین به محیط زیست و در نهایت به زنجیره غذایی انسان می‌شود [۱]. فلزات سنگین دسته‌ای از آلاینده‌های معدنی هستند که در اثر فعالیت‌هایی نظیر استفاده از نهاده‌های کشاورزی، بقایای فعالیت در معادن، صنایع ذوب فلزات، حمل‌ونقل، زباله‌سوزهای پسماندهای شهری، لجن فاضلاب و کاربرد آفت‌کش‌ها باعث آلودن محیط زیست می‌شوند [۲]. سمیت بالای فلزات سنگین به دلیل خاصیت تجمع‌ی و پایداری بالای آن‌ها در محیط زیست است. از این رو غلظت‌های خیلی کم این ترکیبات نیز برای موجودات زنده سمی است؛ چراکه در بدن تجمع یافته، تجزیه نمی‌شوند [۳]. از سوی دیگر، جذب و تجمع این عناصر سمی در بدن، نسبت به سوخت‌وساز یا دفع آن‌ها سریع‌تر است و بسته به غلظت ورودی می‌توانند سبب بروز مسمومیت، بیماری و یا مرگ موجود زنده شوند [۴، ۵].

راه ورود فلزات سنگین به بدن انسان مصرف مواد غذایی آلوده به این ترکیبات است؛ بر این اساس هرچه میزان آلودگی فلزات سنگین در نمونه‌های محیط زیستی بیشتر شود، نگرانی درباره ورود این ترکیبات خطرناک به بدن انسان نیز افزایش می‌یابد و اهمیت تأمین منابع غذایی مناسب و غیرآلوده را بیش از پیش آشکار می‌سازد. از این رو، استخراج، پایش و تعیین غلظت‌های بسیار کم این عناصر در نمونه‌های طبیعی و غذایی و کنترل این ترکیبات به‌ویژه برای نمونه‌های مرتبط با زندگی انسان بسیار مهم و ضروری است. بنابراین، ارائه روش‌های پایش سریع، حساس و دقیق برای اندازه‌گیری فلزات سنگین در نمونه‌های غذایی و محیط زیستی، در علوم تغذیه از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. از سویی، بیشتر روش‌های دستگاهی، حساسیت لازم را برای تعیین غلظت‌های پایین این عناصر در نمونه‌های حقیقی ندارند. با توجه به غلظت بسیار کم آلاینده‌هایی نظیر فلزات سنگین^۱ در نمونه‌های غذایی و هم‌چنین اثرات بافت^۲ نمونه، همواره به یک سامانه مطلوب تمیزسازی نمونه^۳ و پیش‌تغلیظ نیاز است [۴، ۵].

با توجه به این که حد تحمل سامانه‌های ایمنی بدن در برابر مقادیر

1. Heavy Metals
2. Matrix Effect
3. Sample Cleanup

پایین عناصری مانند آرسنیک، کادمیوم، سرب و جیوه، پایین است؛ این عناصر به‌شدت برای بدن انسان، سمی و اثرات بد آن بر روی اکوسامانه‌های دریایی و سلامت انسان نسبت به سایر آلودگی‌ها، بسیار بیشتر و مهلک‌تر است [۶]. سمیت آرسنیک و ترکیبات آن وابسته به خواص فیزیوشیمیایی این ترکیبات، راه‌های ورود به بدن، دوز مصرف‌شده، مدت زمان مواجهه با این ترکیبات، غلظت آن در غذای مصرفی و شرایط فیزیولوژیک است [۷]. مسمومیت حاد با آرسنیک، سامانه اعصاب مرکزی را درگیر می‌کند که حالت اغما را در پی دارد، به طوری که حدود ۱۸۰-۷۰ میلی‌گرم آرسنیک، سبب مرگ فرد مصرف‌کننده می‌شود. ضعف عمومی در عضلات، کاهش اشتها، حالت تهوع، التهاب غشاهای مخاطی چشم، بینی، حنجره و ضایعات پوستی از نشانه‌های مسمومیت مزمن با آرسنیک است [۸]. علائم عصبی و بروز تومورهای بدخیم در اندام‌هایی مانند بافت ریه نیز در اثر سمیت آرسنیک گزارش شده است [۹]. بنا بر آنچه گفته شد، استخراج، پایش و تعیین غلظت‌های بسیار کم آرسنیک در نمونه‌های غذایی و کنترل این ترکیبات به‌ویژه برای نمونه‌های مرتبط با زندگی انسان بسیار مهم و ضروری است. در این رابطه استفاده از جاذب‌ها به دلیل کاربرد آسان و کارایی برتر برای حذف این ترکیبات بسیار مورد توجه بوده است.

تاکنون جاذب‌های مختلفی به‌منظور پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری آرسنیک در نمونه‌های مختلف پیشنهاد شده است. محققان یک مطالعه، استفاده از چارچوب فلز-آلی مغناطیسی را به‌منظور گونه‌شناسی^۴ و استخراج آرسنیک (III) و (V) ظرفیتی، پیشنهاد دادند. این جاذب حاوی گروه‌های عاملی CS₂، نانوذرات مغناطیسی و MOF-199 بود. در این مطالعه حد تشخیص ۲/۱ نانوگرم بر لیتر برای آرسنیک تعیین شد. بیشترین ظرفیت جذب برابر با ۲۳۵ mg/g به دست آمد [۱۰]. در مطالعه دیگری چارچوب فلز-آلی UiO-66 همراه با دستگاه تولید هیدرید پی‌سی‌سی فلئورسانتی اتمی، به‌منظور تعیین مقادیر بسیار ناچیز آرسنیک استفاده شد. در این مطالعه پس از فرایند جذب آرسنیک، جاذب به مخلوطی از تیواوره، آب و هیدروکلریک اسید اضافه شد تا یک دوغاب رقیق به دست آید و در ادامه، این دوغاب به دستگاه تزریق شد تا آرسنیک اندازه‌گیری شود. از برتری‌های این روش پایداری بالای جاذب سنتز شده، بی‌نیازی از واجذب آنالیت و زمان استخراج کوتاه (۵ دقیقه) بود.

4. Speciation

کروم (III) نیترات نه آبه، آهن (II) کلرید شش آبه، سدیم هیدروکسید (NaOH)، آمونیوم هیدروکسید (۲۸٪ وزنی/وزنی)، آب اکسیژنه (۳۰٪ وزنی/وزنی)، تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS)، ۲ آمینو ترفتالیک اسید (NH₂-H₂BDC)، سدیم کلرید، استون، اتانول، هیدروکلریدریک اسید (HCl)، نیتریک اسید، سولفوریک اسید، سدیم نیتريت و ۸ آمینو کینولین (8-AQ) با درجه خلوص تجزیه‌ای از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی کوره‌ای (ETAAS) ساخت شرکت Varian با مدل AA-220 با سامانه تصحیح زمینه دوتریوم و هالوکاتد لامپ آرسنیک با طول موج اندازه‌گیری ۱۹۳/۷ نانومتر و طول شکاف عبور نور ۱ nm انتخاب شد. دستگاه مورد نظر مجهز به اتم‌ساز کوره گرافیتی مدل GTA-110 و سامانه تزریق خودکار^۲ مدل ASC-6100 بود. گاز آرگون با درصد خلوص ۹۹/۹۹٪ و با سرعت جریان ۲۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه به‌عنوان گاز حامل استفاده شد. حجم تزریق نمونه ۲۰ میکرولیتر بود و محلولی محتوی ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر Mg(NO₃)₂ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر Pd(NO₃)₂ به‌عنوان اصلاح‌گر شیمیایی^۳ استفاده شد تا از هدررفت آرسنیک در کوره جلوگیری شود و پاسخ‌های با حساسیت و تکرارپذیری بالا فراهم کند. جدول (۱) شرایط دمایی استفاده‌شده برای تجزیه آرسنیک را نشان می‌دهد [۱۰].

جدول ۱. شرایط کاری دستگاه ETAAS برای تعیین آرسنیک.

Table 1. Operating conditions of the ETAAS instrument for arsenic determination.

Step	Temperature (°C)	Time (s)		Argon gas flow rate (mL min ⁻¹)
		Ramp	Hold	
Injection of modifier	75	5	25	250
Injection of sample				
Drying	120	5	20	250
Drying	260	2	10	250
Ashing	1000	1	20	250
Atomization	2000	0	3	0 (read)
Cleaning	2400	0	5	250

2. Autosampler
3. Chemical Modifier

کاستی بزرگ روش، قیمت بالای دستگاه مورد استفاده و دسترسی نداشتن عموم به آن در اغلب آزمایشگاه‌هاست. عیب دیگر روش، گرفتگی لوله‌ها و سایر قسمت‌های دستگاه در اثر تزریق نمونه دوغاب بود [۱۱].

در مطالعه دیگری از Zn-MOF-74 برای حذف گونه‌های معدنی آرسنیک ۳ و ۵ ظرفیتی استفاده شد. بیشینه ظرفیت جذب برای آرسنیک ۳ و ۵ ظرفیتی به ترتیب برابر با ۳۲۵ و ۲۱۱ mg/g تعیین شد. لازم به توضیح است که این روش فقط برای حذف یون‌های مورد نظر از آب پیشنهاد شد و پیش‌تخلیظ این ترکیبات از اهداف مطالعه نبود [۱۲].

چارچوب‌های فلز-آلی^۱ مساحت سطح بالا و قابلیت استخراج و حذف فلزات سنگین را دارند [۱۴-۱۳، ۱۰]. در روش استخراج فاز جامد، امکان استفاده مجدد از نانوجاذب بسیار حائز اهمیت است و جاذب‌هایی که قابلیت استفاده مجدد داشته باشند، بسیار مورد توجه هستند. در این رابطه نانوجاذب‌های مغناطیسی به دلیل بازیابی بسیار آسان و تنها با به‌کارگیری یک آهن‌ربای قوی بسیار ارزشمندند [۱۶-۱۵].

با توجه به اهمیت سم‌شناسی و اثرات بسیار سمی آرسنیک در مواد غذایی- حتی در غلظت‌های پایین- به‌کارگیری روشی ساده و سریع با دقت و صحت بالا به‌منظور تعیین این عنصر در نمونه‌های غذایی بسیار مهم است؛ لذا در این مطالعه یک نانوجاذب بر پایه چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل‌دار شده با ۸-آمینو کینولین برای پایش و اندازه‌گیری آرسنیک در نمونه‌های برنج و تن ماهی مصرفی در بازار ایران سنتز و به‌کار گرفته شد. در ادامه تمام عوامل مؤثر بر کارایی فرایند استخراج بهینه‌سازی شد و پس از معتبرسازی، روش پیشنهادی برای تعیین میزان آرسنیک در نمونه‌های برنج و تن ماهی به‌کار رفت.

۲. بخش تجربی

۲-۱ مواد و تجهیزات

محلول استاندارد آرسنیک III (۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر) با درجه تجزیه‌ای از شرکت مرک آلمان خریداری و برای انجام استخراج و مراحل مختلف بهینه‌سازی با آب رقیق شد. آهن (III) کلرید،

1. Metal-Organic Framework (MOF)

اندازه گیری pH محلول ها با استفاده از دستگاه pH متر مترام^۱ انجام شد. آهن ربا با قدرت میدان مغناطیسی ۱/۴ تسلا برای جداسازی جاذب از محلول استفاده شد. ریخت شناسی و بررسی ابعاد نانوجاذب سنتز شده با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۲ مدل MIRA3 TESCAN ساخت جمهوری چک و دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری^۳ Zeiss-EM10C-100 kV ساخت کشور آلمان انجام شد. به منظور تجزیه فازی نانوکامپوزیت سنتز شده، روش پراش پرتو ایکس^۴ (XRD) با به کارگیری دستگاه Philips-PW 12C با منبع تابش Cu K α ساخت کشور هلند به کار رفت. همچنین برای شناسایی نانوجاذب، دستگاه طیف بینی مادون قرمز بروکر مدل^۵ IFS66-S با روش قرص سازی KBr استفاده شد. بررسی خواص مغناطیسی مواد سنتزی با دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی نمونه^۶ (VSM) مدل AGFM/VSM 117 (کاشان، ایران) انجام شد. اندازه گیری سطح ویژه و تخلخل MOF مغناطیسی با استفاده از دستگاه میکرومتریک^۷ مدل ASAP 2010 و روش BET انجام شد. تجزیه های پراکندگی نور پویا^۸ (DLS) و اندازه گیری ظرفیت زتا با به کارگیری دستگاه مالورن زتاسایزر^۹ مدل nano ZS ساخت کشور انگلستان انجام شد.

۲-۲ سنتز نانوجاذب مغناطیسی

در ابتدا نانوذرات مگنتیت باروش هم رسوبی شیمیایی سنتز شد. بدین منظور مخلوطی از ۷/۲ g از نمک FeCl₃، ۷/۸۴ g از FeCl₂.6H₂O و ۱/۷ میلی لیتر از HCl غلیظ به ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه اضافه و به شدت هم زده شد تا محلول شفاف حاصل شود. در ادامه، محلول مورد نظر در مدت زمان بیست دقیقه با استفاده از گاز نیتروژن، اکسیژن زدایی شد. در همین زمان ۵۰۰ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید با غلظت ۱/۵ مولار تهیه و به یک بشر ۱۰۰۰ میلی لیتری منتقل شد و به مدت ۱۵ دقیقه اکسیژن زدایی و هم زمان دمای آن به ۸۰ °C رسانده شد (وجود اکسیژن باعث به وجود آمدن Fe₂O₃ می شود که چندان مطلوب نیست؛ چرا که سطح ویژه و

1. Metrohm
2. Scanning Electron Microscopy
3. Transmission Electron Microscopy
4. X-Ray Diffraction
5. Bruker
6. Vibrating Sample Magnetometer
7. Micromeritics
8. Dynamic Light Scattering
9. Malvern Zetasizer

خاصیت مغناطیسی کمتری نسبت به Fe₃O₄ دارد [۱۷]. سپس محلول اولیه، طی مدت زمان نیم ساعت به صورت قطره قطره به محلول سدیم هیدروکسید اضافه شد؛ در حالی که محلول NaOH تحت جو گاز نیتروژن، دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و هم زدن شدید (۱۰۰۰ rpm) بود. در پایان، نانوذرات مگنتیت سنتز شده با آهن ربا از محیط واکنش جداسازی و با میزان کافی آب دیونیزه شسته شد تا در آخر، pH محلول حاصل به ۷ رسید و نانوذرات حاصل خشک شد.

برای نشان دادن پوشش سیلیکا بر روی نانوذرات مغناطیسی، یک گرم از مگنتیت سنتز شده با استفاده از TEOS عامل دار شد تا Fe₃O₄@SiO₂ به دست آید. در این راستا یک گرم مگنتیت وزن شد و به آن مخلوطی شامل ۲۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه و ۵۰ میلی لیتر اتانول اضافه شد. سپس ۱۵ میلی لیتر محلول آمونیاک غلیظ به ظرف واکنش افزوده شد و مخلوط حاصل به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شد. در ادامه ۲ میلی لیتر TEOS به صورت قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه شد و واکنش در دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت ادامه یافت. در پایان Fe₃O₄@SiO₂ حاصل با آهن ربای قوی از ظرف واکنش جداسازی شد و با متانول و آب دیونیزه به منظور خروج مواد واکنش نکرده، شسته شد [۱۸].

برای سنتز چارچوب مغناطیسی MIL-101(Cr)-NH₂ ابتدا ۰/۲ میلی مول کروم (III) نیترات به همراه ۰/۲ میلی مول ۲-آمینو ترنتالیک اسید، به ۵۰ میلی لیتر آب اضافه و به مخلوط حاصل ۰/۴ گرم از Fe₃O₄@SiO₂ افزوده شد و مخلوط حاصل به مدت ده دقیقه، زیر امواج فراصوت قرار گرفت. در مرحله بعد، مخلوط به یک اتوکلاو منتقل شد و واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس ادامه یافت. در آخر، جاذب حاصل با آهن ربا جمع آوری و با ۴×۲۵ mL آب و ۴×۲۵ اتانول به منظور حذف ناخالصی ها شست و شو داده شد [۱۹].

برای عامل دار کردن نانوماده سنتز شده با ۸ آمینو کینولین، ابتدا یک گرم از این ماده در ۴۰۰ میلی لیتر آب یخ، پخش و مخلوطی از یک میلی لیتر سدیم نیتريت یک مولار و یک میلی لیتر HCl یک مولار بدان افزوده شد. این فرایند ادامه یافت تا یک رنگ آبی پایدار در حضور چسب نشاسته، حاصل شود [۱۹]. در ادامه، چارچوب فلز-آلی حاوی گروه های دی آزونیم با آب سرد شسته شد، سپس به ماده

آهن ربای قوی جدا شد و نانوجاذب با آب یون زدایی شده، برای حذف یون های مزاحم- که به صورت جذب سطحی به نانوکامپوزیت متصل شده اند- شسته شد. درصد آرسنیک جذب شده بر روی سطح جاذب با استفاده از معادله زیر تعیین شد [۲۱].

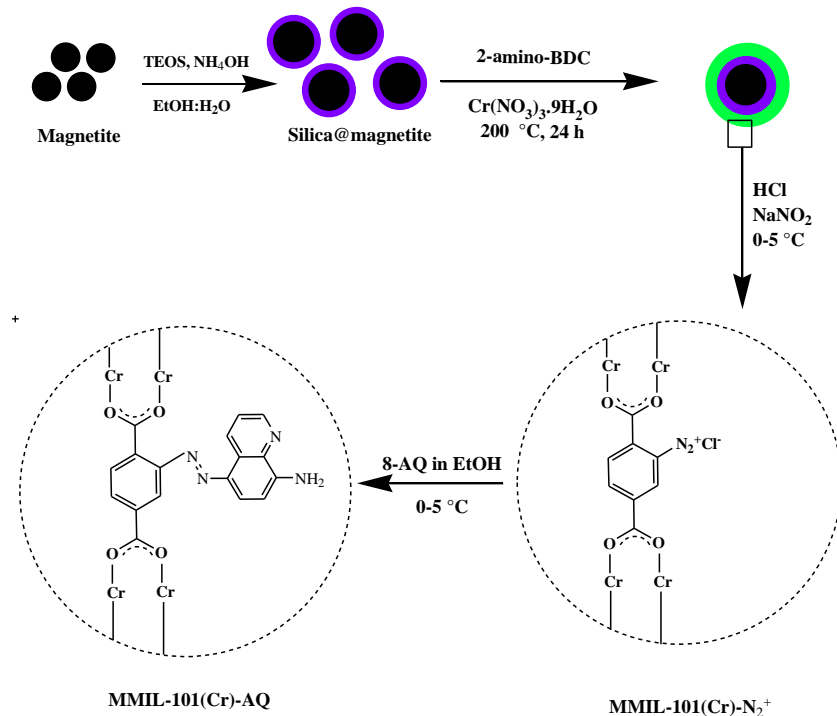
$$\text{Sorption\%} = \frac{C_A - C_B}{C_A} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه C_A غلظت اولیه آرسنیک و C_B غلظت نهایی آن پس از فرایند جذب است. در گام بعدی جاذب با ۰/۸ میلی لیتر محلول ۰/۰۶ مولار نیتریک اسید، به مدت ۸/۵ دقیقه شسته شد تا یون های آرسنیک جذب شده بازیابی شود. از نو ظرف استخراج بر روی آهن ربای قوی قرار گرفت و محلول رویی باقی مانده پس از صاف شدن برای تعیین آرسنیک شسته شده از سطح جاذب، از دستگاه ETAAS استفاده شد.

به دست آمده ۵۰ میلی لیتر محلول یک درصد 8-AQ به صورت قطره قطره افزوده شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۲ ساعت هم زده شد. در آخر، نانوجاذب نهایی که از این پس با نام اختصاری MMIL-101(Cr)-N₂-AQ نشان داده می شود، با اتانول و آب کافی شست و شو شد تا محلول نهایی بی رنگ شود [۲۰]. شکل (۱) طرحواره کلی از سنتز نانوجاذب را نشان می دهد.

۳-۲ استخراج فاز جامد مغناطیسی

برای استخراج آرسنیک، ۱۶ میلی گرم از نانوجاذب به ظرف آزمایش منتقل و به آن ۵۰ میلی لیتر محلول آبی با غلظت ۱ میکروگرم بر لیتر از آرسنیک، اضافه و pH این محلول در ۳/۶ با استفاده از محلول های ۰/۱ مولار نیتریک اسید و آمونیاک تنظیم شد، سپس مخلوط به دست آمده به مدت ۱۲ دقیقه هم زده شد تا یون های آرسنیک، جذب نانوجاذب شوند. در گام دوم، محلول رویی به کمک



شکل ۱. طرحواره کلی از سنتز نانوجاذب.

Figure 1. A schematic representation of the nanoadsorbent synthesis.

۴-۲ تجزیه و تحلیل آماری نتایج

برای بررسی و بهینه‌سازی متغیرهای مؤثر بر استخراج، روش طراحی آزمایش با استفاده از نسخه آزمایشی^۱ نرم‌افزار Design-Expert 7.0.0 به کار گرفته شد. در این پروژه، روش (DF) به منظور بررسی اثر سه فاکتور pH نمونه، مقدار نانوجاذب و زمان جذب در مرحله جذب و زمان واجذب، نوع و حجم حلال واجذب در مرحله شویش بر بازده استخراج آرسنیک به کار گرفته شد. نوع فاکتورها و سطوح آن‌ها براساس مقاله‌ها و آزمایش‌های اولیه، انتخاب شدند. تعداد آزمایش‌ها از رابطه $N = 2K(K-1) + C_0$ که مربوط به روش BBD است، به دست آمد.

در این رابطه، مقدار K (تعداد فاکتورها) و C_0 (تکرار در نقطه مرکزی) به ترتیب برابر با ۳ و ۵ انتخاب شدند؛ لذا باید ۱۷ (سطح اطمینان ۹۵ درصد) آزمایش برای مرحله جذب و شویش به‌طور مجزا (جمعاً ۳۴ آزمایش) به منظور برآورد شرایط بهینه انجام شود.

۳. بحث و نتیجه‌گیری

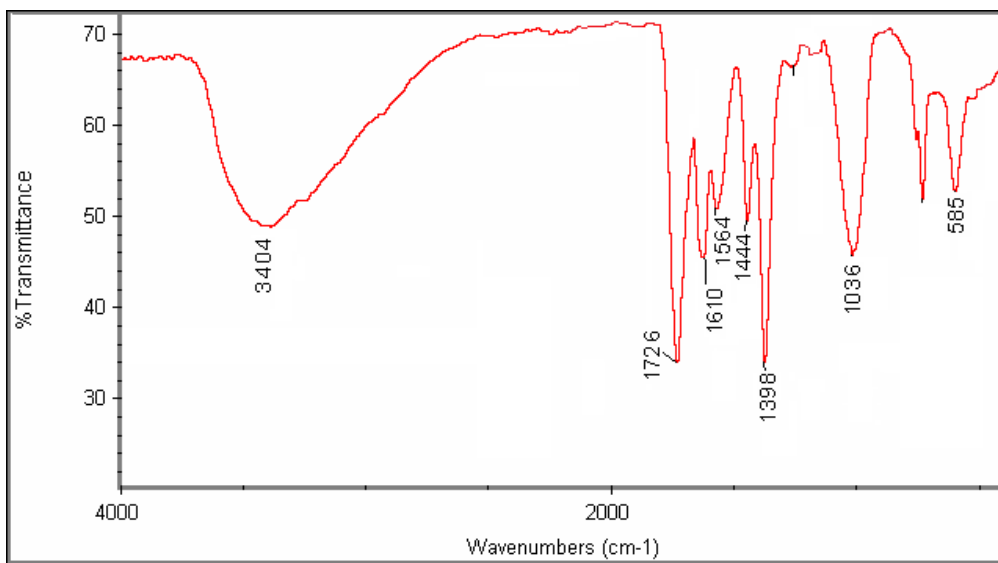
۳-۱ بررسی ساختار جاذب سنتز شده

برای تأیید سنتز جاذب از روش‌های طیف‌بینی زیر قرمز تبدیل

فوریه (FT-IR)، تجزیه عنصری (CHN)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)، مغناطیس‌سنجی لرزشی نمونه (VSM)، پراکندگی نور پویا (DLS)، اندازه‌گیری پتانسیل زتا و آنالیز سطح BET استفاده شد.

ابتدا جاذب با طیف‌بینی زیر قرمز تبدیل فوریه با روش قرص‌سازی KBr شناسایی شد. پیک‌های جذبی در 585 cm^{-1} (Fe-O)، 1036 cm^{-1} (Si-O-Si)، 1398 cm^{-1} (C=N)، 1444 cm^{-1} (C=C)، 1564 cm^{-1} (N=N) و 1726 cm^{-1} (C=O) وجود ۸-آمینو کینولین، نانوذرات مغناطیسی، لایه سیلیکا و چارچوب فلز-آلی را در ساختار نانوماده سنتز شده، تأیید می‌کند [۲۲].

نتایج حاصل از تجزیه عنصری با استفاده از روش CHN نشان‌دهنده ۳۹/۶ درصد کربن، ۱/۸ درصد هیدروژن در ساختار نانوکامپوزیت بود. افزون بر این، نتایج تجزیه عنصری MOF عامل‌دار شده، نشان داد که در ساختار نانوکامپوزیت ۳/۵ درصد نیتروژن وجود دارد. از آنجایی که در مواد تشکیل‌دهنده جاذب فقط لیگاند دارای اتم‌های نیتروژن است؛ لذا می‌توان نتیجه گرفت که MOF به‌درستی با لیگاند ۸-آمینو کینولین عامل‌دار شده است.



شکل ۲. طیف FT-IR نانوجاذب سنتز شده.

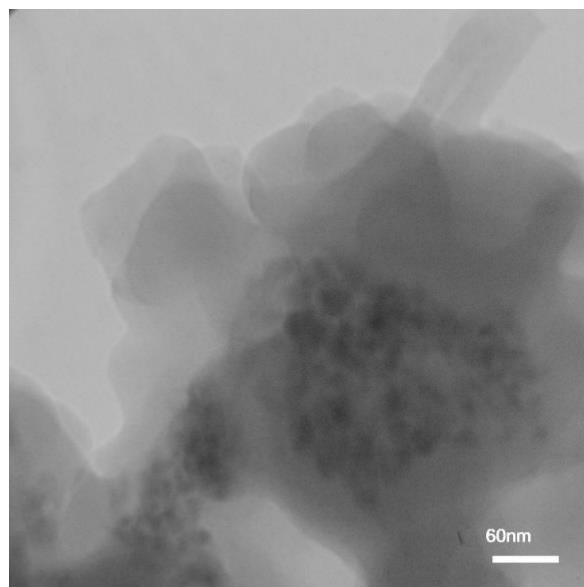
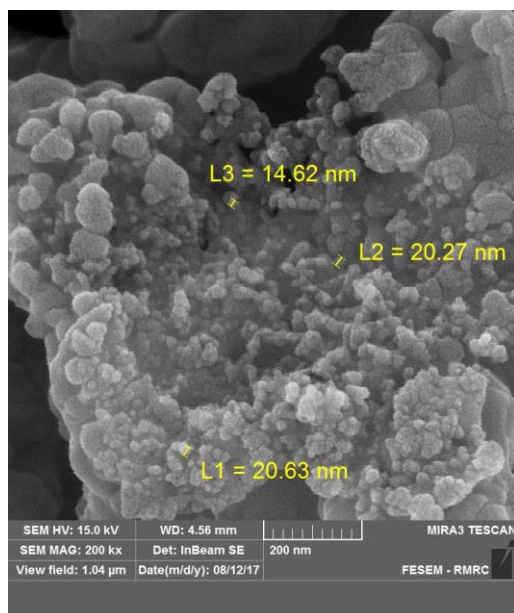
Figure 2. FTIR spectrum of the synthesized nanoadsorbent.

اعداد به دست آمده و هم‌چنین خاصیت ابرپارامغناطیسی آن‌ها گواهی بر این ادعاست. بر این اساس جداسازی مغناطیسی این نانومواد با به‌کارگیری یک آهن‌ربای قوی امکان‌پذیر است. افزون بر این، مقدار مغناطیس اشباع بالای به دست آمده، نشان از ساختار بلوری نانوذرات مغناطیسی در نانومواد تهیه شده است [۲۵].

شناسایی MOF و MOF مغناطیسی عامل دار شده با روش پراش پرتو ایکس انجام شد (شکل (۵)). همان‌گونه که در قسمت (ب) پیداست، تمام پیک‌های پراشی ساختار MOF (قسمت الف) در ساختار MOF مغناطیسی نیز با شدت کمتری ظاهر می‌شود که نشان‌دهنده این موضوع است که ساختار بلوری MOF پس از قرارگرفتن نانوذرات در آن حفظ می‌شود. افزون بر این، وجود پیک‌های پراشی در (2θ) 30.11° ، 35.5° ، 43.2° ، 57.2° ، 62.8° و 74.3° برای MOF عامل دار شده، نشان داد که نانوذرات مغناطیسی در ساختار جاذب وجود دارند. علاوه بر این، پیک‌های پراشی مشخصه ساختار MOF ((2θ) 19.7° ، 8.8° ، 2.9°) در الگوی نانوکامپوزیت، تأییدی بر سنتز موفقیت‌آمیز جاذب مورد نظر است [۲۰].

برای بررسی ریخت^۱ و اندازه ذرات نانوکامپوزیت، تصویر FESEM و TEM نانوکامپوزیت بررسی شد. در تصویر FESEM نانوماده سنتز شده شکل (۳-ا)، وجود نانوذرات با ساختار کروی کاملاً مشخص بوده و اندازه متوسط آن‌ها ۲۰ نانومتر است. در تصویر TEM شکل (۳-ب) وجود دو بخش تیره و روشن به ترتیب مربوط به بلورهای MOF و نانوذرات مغناطیسی در ساختار است. این نانوذرات به خوبی در ساختار نانوماده پراکنده شده و اندازه متوسط آن‌ها حدود ۲۰ نانومتر است [۲۳-۲۴].

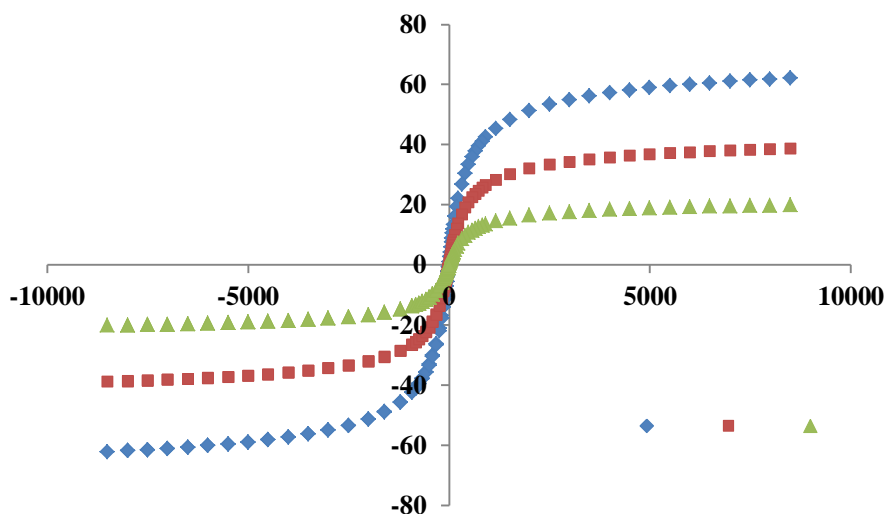
بررسی خواص مغناطیسی مواد سنتزی با استفاده از روش VSM انجام شد. منحنی‌های VSM به دست آمده در دمای اتاق از مراحل مختلف سنتز نانوجاذب در شکل (۴) نشان داده شده است. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که تمامی مواد سنتز شده، خاصیت ابرپارامغناطیسی دارند؛ زیرا با حذف میدان مغناطیسی (مبدأ منحنی)، مغناطیس اشباع به صفر می‌رسد. از روی قسمت مسطح منحنی مقدار مغناطیس اشباع برای Fe_3O_4 نانوذرات مغناطیسی عامل دار شده و MOF مغناطیسی به ترتیب برابر با 38.5 ، 62 و 38.5 $emu \cdot g^{-1}$ به دست آمد. هر سه ماده سنتز شده قابلیت کاربرد در روش استخراج فاز جامد مغناطیسی را دارند و



شکل ۳. (ا) تصویر FESEM نانوجاذب سنتز شده، (ب) تصویر TEM نانوجاذب.

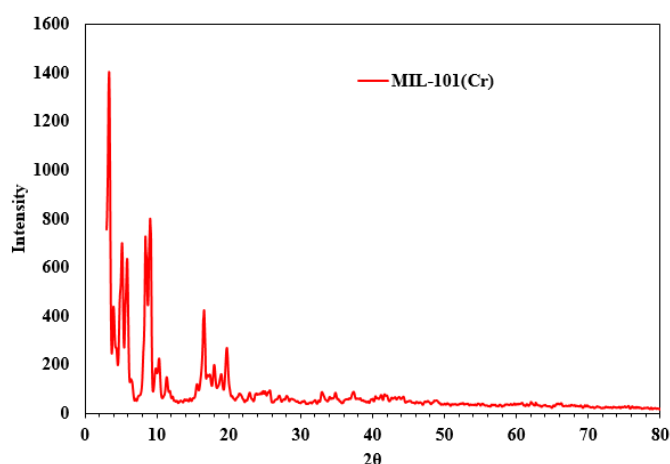
Figure 3. (a) FESEM and (b) TEM micrographs of the nanoadsorbent.

1. Morphology

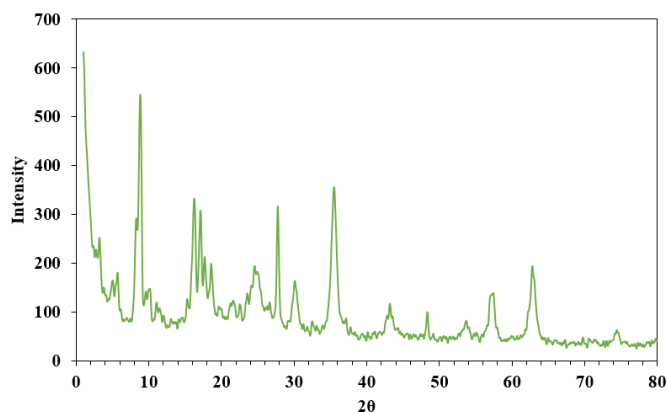


شکل ۴. منحنی‌های VSM از مراحل مختلف سنتز نانو جاذب.

Figure 4. VSM curves for the various steps of nanoadsorbent synthesis.



(a)



(b)

شکل ۵. الگوی پراش پرتو ایکس (a) MOF، (b) MOF مغناطیسی عامل دار شده.

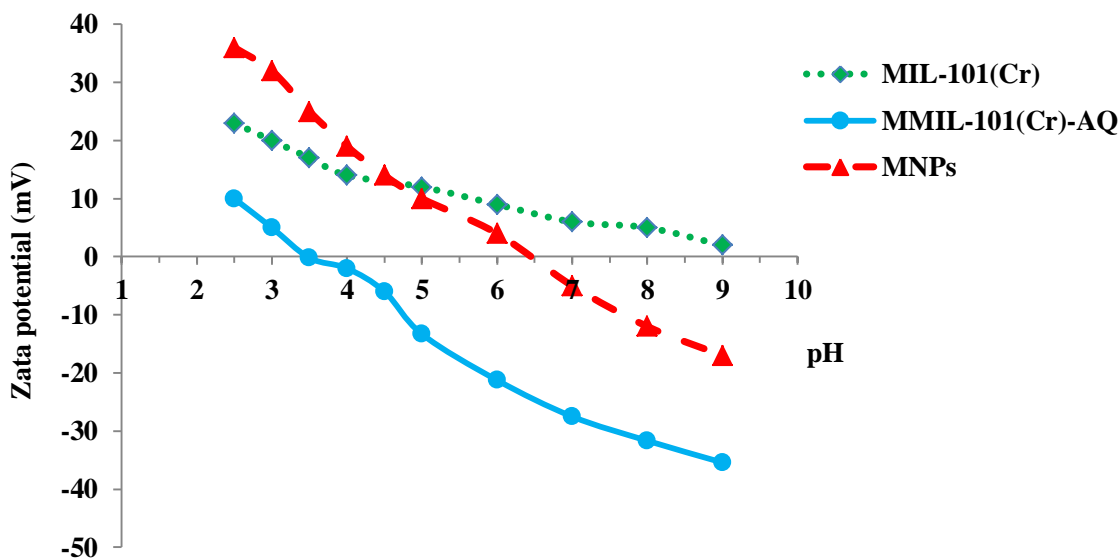
Figure 5. XRD patterns of the (a) MOF and (b) functionalized magnetic MOF.

pH مثبت و در مقادیر بیشتر منفی است. PZC به دست آمده برای MMIL-101(Cr)-AQ نشان دهنده اصلاح سطح این جاذب با گروه های 8-AQ است. همچنین در محدوده pH مورد بررسی، برای MIL-101(Cr) هیچ پتانسیل منفی مشاهده نشد که نشان دهنده بالابودن این مقدار برای این ماده است.

در ادامه از روش DLS به منظور بررسی اندازه ذرات نانوجاذب استفاده شد؛ این روش بر اساس پراکندگی نور لیزر تابیده شده بر سوسپانسیون نانوجاذب است. نتایج این بررسی (شکل (۷)) دو پیک با اندازه متوسط ۴۳ و ۴۵۰ نانومتر نشان داد. پیک اولی مربوط به نانوذرات مغناطیسی است که به دلیل آب پوشی قطری بیشتر از آنچه در TEM تعیین شده، نشان می دهد [۱۴]. پیک دوم با اندازه متوسط ۴۵۰ نانومتر مربوط به میکروبلورهای MOF است. این بررسی نشان داد که نانوذرات مغناطیسی، گونه غالب در ساختار نانوجاذب سنتز شده، هستند.

سطح ویژه MOF و مغناطیسی عامل دار شده به ترتیب برابر با ۲۲۱۵ و ۱۲۰۳ مترمربع بر گرم به دست آمد. میزان تخلخل MOF مغناطیسی عامل دار شده، به ترتیب برابر با ۱/۱۵ و ۰/۶۵ سانتی متر مکعب بر گرم بود. کاهش در میزان سطح ویژه و تخلخل MOF مغناطیسی عامل دار شده، نسبت به MOF اولیه، نشان دهنده اصلاح MOF و عامل دار شدن آن است [۲۰].

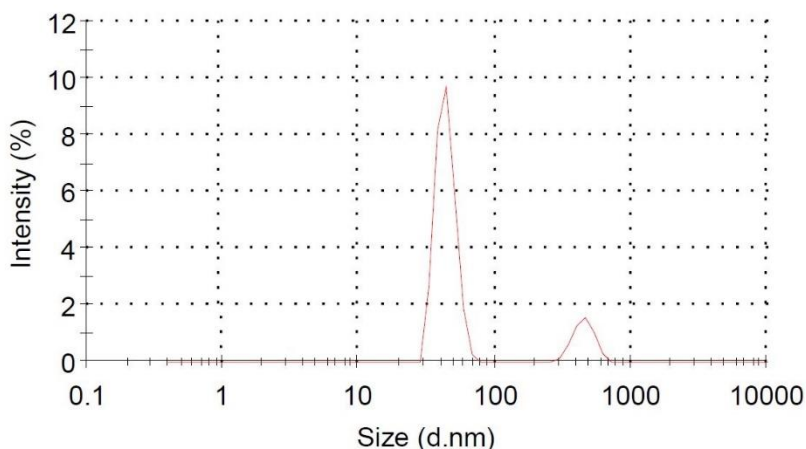
بار سطح جاذب در pH های مختلف، تعیین کننده برهمکنش های ممکن بین گونه جذب شونده و سطح جاذب است. بدین منظور اندازه گیری پتانسیل زتا برای تعیین بار سطحی در pH های مختلف انجام شد. در نقطه ایزوالکتریک^۱ (PZC) بار سطحی نانوجاذب برابر با صفر است [۲۶]. در این تحقیق، پتانسیل زتای Fe_3O_4 ، MIL-101 (Cr) و MMIL-101(Cr)-AQ در محدوده pH ۲/۵ تا ۹ ارزیابی شد. بر اساس نتایج شکل (۶)، بار سطحی برای نانوذرات مگنتیت و MMIL-101(Cr)-AQ به ترتیب در pH برابر با ۶/۵ و ۳/۵ صفر است. بار سطح این جاذبها در مقادیر پایین تر از این



شکل ۶. پتانسیل زتا در pH های مختلف برای زتای Fe_3O_4 ، MIL-101 (Cr) و MMIL-101(Cr)-AQ.

Figure 6. Zeta potential at different pH of Fe_3O_4 , MIL-101 (Cr) and MMIL-101(Cr)-AQ.

1. Point of Aero Charge



شکل ۷. نمودار DLS توزیع اندازه ذرات نانوجاذب MMIL-101(Cr)-AQ.

Figure 7. DLS profile of size distributions for MMIL-101(Cr)-AQ.

جدول (۲) محدوده مورد بررسی این فاکتورها و متغیرهای مرحله جذب و واجذب را نشان می دهد. برای جلوگیری از اثر فاکتورهای کنترل نشده، انجام آزمایشها به طور تصادفی انجام گرفت. نتایج حاصل از تجزیه واریانس (ANOVA) نشان داد که تمام فاکتورهای مورد بررسی، اثر چشمگیر و مثبت بر استخراج آرسنیک دارند و بیشترین اثر مربوط به pH است. مقدار p-value برای عدم تطابق مدل برابر ۰/۲۳۳۰ به دست آمد که چون بیشتر از ۰/۰۵ است، نشان دهنده تطابق خوب مدل پیشنهادی با دادههای آزمایشگاهی است [۲۳]. در شکل (۸) نمودارهای سطح پاسخ تخمینی به منظور تعیین مقدار بهینه هر مشخصه و بررسی برهمکنشهای دوتایی در حالی که مشخصه سوم ثابت نگه داشته شده، نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل پیداست، افزایش هر سه متغیر تا میزان بهینه بر درصد جذب آرسنیک اثر

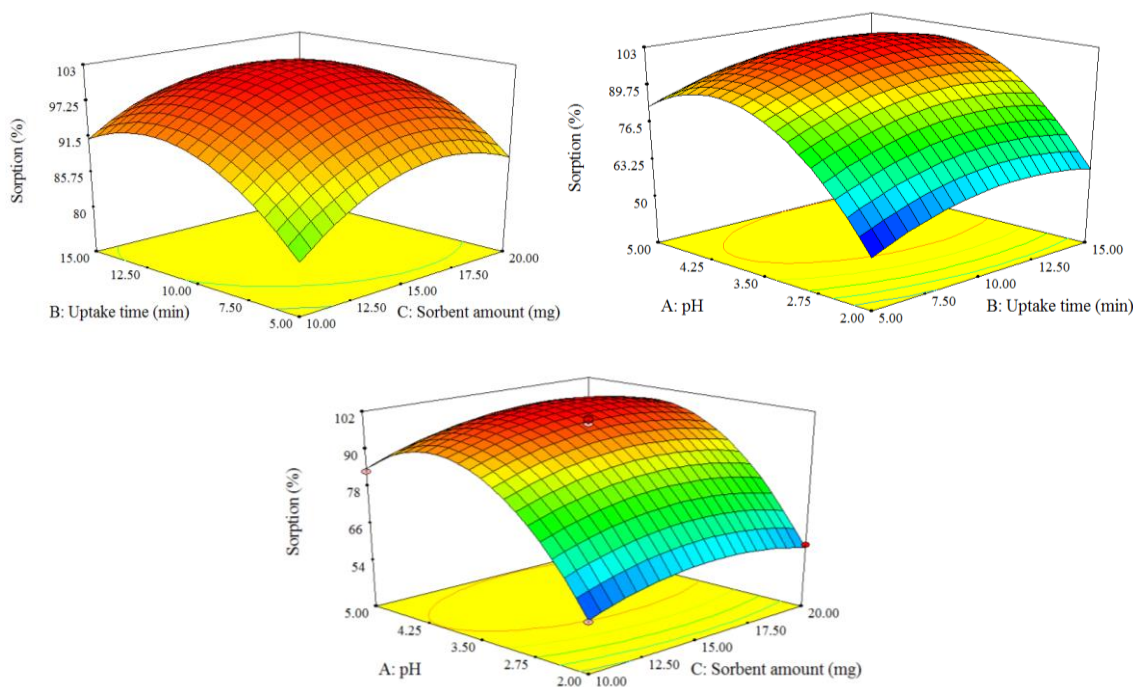
۲-۳ بهینه سازی مشخصه های مؤثر بر استخراج

استفاده از روش طراحی آزمایش، به دلیل برتری هایی نسبت به روش های بهینه سازی معمول، هم چون کاهش تعداد آزمایشها، موجب صرفه جویی در هزینه، زمان و کار آزمایشگاهی، در حال گسترش است. افزون بر این، در روش طراحی آزمایش اهمیت آماری اثر هر فاکتور و برهمکنش بین فاکتورها بررسی می شود؛ لذا در این مطالعه از روش طراحی آزمایش سه سطحی براساس سطح پاسخ استفاده شد. براساس تحقیقات پیشین، فاکتورهای مؤثر در دو مرحله بهینه شدند و تعداد سه فاکتور برای هر مرحله (جذب و واجذب) در نظر گرفته شد [۲۵]. انتخاب متغیرهای در نظر گرفته براساس بررسی مقالات و همچنین انجام تست های اولیه در آزمایشگاه انجام شد. ابتدا اثر سه متغیر pH محلول نمونه، زمان جذب و دوز جاذب بر درصد جذب یون آرسنیک بررسی شد.

جدول ۲. متغیرهای مورد مطالعه در مراحل جذب و شویش و محدوده تغییر آنها.

Table 2. The studied variables and their levels in the adsorption and elution steps.

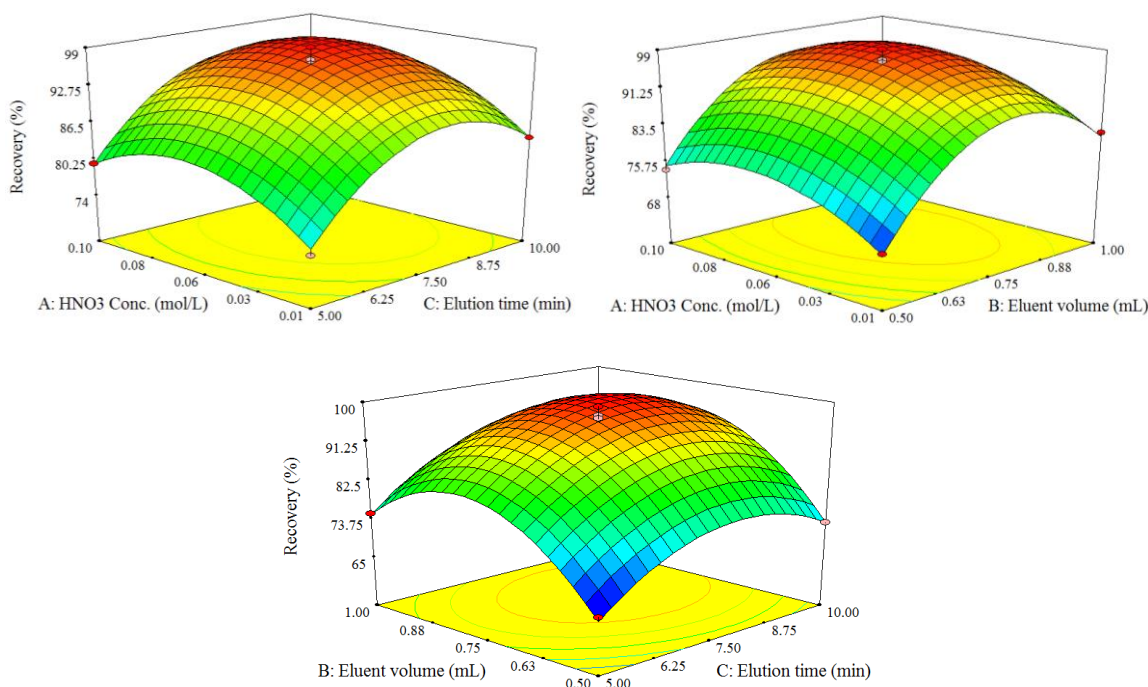
		Level		
		Lower	Central	Upper
Adsorption step	A: pH of sample	2.0	3.5	5.0
	B: Uptake time (min)	5.0	10.0	15.0
	C: Sorbent dosage (mg)	10.0	15.0	20.0
Elution step	A: Eluent concentration (mol L ⁻¹)	0.01	0.06	0.1
	B: Eluent volume (mL)	0.5	0.75	1.0
	C: Elution time (min)	5.0	7.5	10.0



شکل ۸. نمودارهای سطح پاسخ تخمینی به دست آمده در مرحله جذب.
 Figure 8. The estimated response surfaces for the adsorption step.

محلول برای شویس As(III) استفاده شد. برای بررسی اثر مشخصه‌های (حجم حلال شویس، غلظت نیتریک اسید و زمان شویس) بر میزان سسته شدن، روش بهینه سازی چندمتغیری استفاده شد. بر این اساس تعداد ۱۷ آزمایش طراحی و اجرا شد. نتایج حاصل از تحلیل واریانس نشان داد که تمام فاکتورهای مورد بررسی، اثر چشم گیر و مثبت بر میزان واجذب آرسنیک دارند و بیشترین اثر مربوط به حجم حلال شویس است. مقدار p-value برای عدم تطابق مدل برابر ۰/۴۹۶۲ به دست آمد که چون بیشتر از ۰/۰۵ است، نشان دهنده تطابق خوب مدل پیشنهادی با داده‌های آزمایشگاهی است [۲۴]. در شکل (۹) نمودارهای سطح پاسخ تخمینی به منظور تعیین مقدار بهینه هر مشخصه و بررسی برهم کنش‌های دوتایی در حالی که مشخصه سوم ثابت نگه داشته شده، نشان داده شده است. همان گونه که در این شکل پیداست، افزایش هر سه متغیر تا میزان بهینه بر درصد واجذب آرسنیک اثر مثبت دارد. در پایان، شرایط بهینه واجذب به دست آمده از طراحی آزمایش عبارت بودند از: نوع و غلظت حلال شویس: ۰/۰۶ مولار نیتریک اسید، زمان شویس: ۸/۵ دقیقه، حجم حلال شویس: ۰/۸ میلی لیتر.

مثبت دارد. ظرفیت استخراج بالا و استخراج سریع گونه‌ها یکی از برتری‌های کاربرد نانوجاذب‌هاست که براساس مقادیر بهینه شده می‌توان پی به این مهم برد. نانوجاذب‌های مغناطیسی، قابلیت جداسازی مغناطیسی دارند و به آسانی می‌توان آن‌ها را از محیط استخراج جدا کرد که بنابراین مراحل وقت گیر سانتریفیوژ و یا صاف کردن حذف خواهد شد. افزون بر این، به دلیل ظرفیت جذب بالا، دوز جاذب مصرفی بسیار کمتر از جاذب‌های میکروساختار است [۲۷]. به دلیل مساحت سطح به حجم بالاتر و مسیر نفوذ کوتاه زمان استخراج نیز نسبت به جاذب‌های معمول، کوتاه تر خواهد بود که نتایج این بررسی نیز این ادعا را تأیید می‌کند. در پایان، شرایط بهینه جذب عبارت بودند از: pH محلول نمونه: ۳/۶، زمان جذب: ۱۲ دقیقه، دوز جاذب: ۱۶ میلی گرم. برای بهینه سازی مشخصه‌های مؤثر در مرحله شویس، ابتدا نوع حلال شویس با روش معمول یک متغیر در یک زمان بهینه شد. بدین منظور سه نمونه از جاذب هر کدام به میزان ۱۶ mg که As(III) در مکان‌های آن، جذب و به صورت جداگانه در ۱ mL از حلال‌های HCl و HNO₃، H₂SO₄ وارد شد. نتایج این بررسی نشان داد که محلول نیتریک اسید در واجذب دارای بیشترین اثر است؛ لذا این



شکل ۹. نمودارهای سطح پاسخ تخمینی به دست آمده در مرحله واجذب (شویش).

Figure 9. The estimated response surfaces for the elution step.

۳-۳ بررسی گزینش پذیری روش

از آنجایی که استخراج و پیش تغلیظ آرسنیک می تواند به وسیله یون های موجود در ماتریس نمونه، تحت تأثیر قرار گیرد، در این پژوهش اثر حضور آنیون ها و کاتیون های مختلف بر بازده استخراج آرسنیک بررسی شد. بدین منظور، استخراج از ۲۵۰ میلی لیتر محلول دوتایی آرسنیک-یون مورد نظر که نسبت به آرسنیک یک میکروگرم در لیتر بود، در غلظت های متفاوت نسبت به یون بالقوه مزاحم (نسبت غلظت ها در جدول (۳) آمده) انجام شد. برای به دست آوردن RSD (انحراف استاندارد نسبی) در هر مرحله، هر آزمایش سه بار در شرایط یکسان تکرار شد. داده های موجود در جدول (۳) نشان دهنده انتخاب پذیری بالای جاذب سنتز شده نسبت به یون های As(III) است؛ چراکه در نسبت های ذکر شده در جدول، یون های بالقوه مزاحم، منجر به کاهش میزان بازیابی آرسنیک نشدند [۱۰].

۳-۴ پیشینه ظرفیت جذب، فاکتور تغلیظ و بررسی استفاده

مجدد از نانوجاذب

برای تعیین پیشینه ظرفیت جذب، میزان ۱۶ میلی گرم از نانوجاذب

همراه با محلول ۲۵ میلی گرم در لیتر از As(III) در pH برابر با ۳/۶، استفاده شد. بدین منظور از اختلاف غلظت حساب شده برای محلول اولیه و محلول بعد از جذب، می توان مقدار آرسنیک جذب شده بر روی جاذب را حساب کرد. در آخر، حد اکثر ظرفیت جذب برای As(III) برابر با ۲۲۰ میلی گرم بر گرم به دست آمد که ظرفیت جذب بالایی است و به دلیل ماهیت نانوبودن جاذب به دست آمده است. برای بررسی اثر حجم نمونه اولیه، حجم نمونه در محدوده ۵۰ تا ۴۰۰ میلی لیتر تغییر داده و استخراج در شرایط بهینه انجام شد. نتایج این بررسی نشان داد که تا حجم ۲۵۰ mL بازده استخراج تقریباً ثابت و نزدیک ۱۰۰ درصد است و در حجم های بالاتر، کارایی استخراج کاهش می یابد. بر این اساس، حجم ۲۵۰ mL به عنوان حجم شکست^۱ انتخاب شد. فاکتور تغلیظ از تقسیم حجم محلول اولیه (۲۵۰ میلی لیتر) به حجم محلول شویش (۰/۸ میلی لیتر) به دست آمد که برابر با ۳۱۲/۵ است. مقدار فاکتور تغلیظ بسیار مناسب و نشان دهنده قابلیت بالای روش پیشنهادی در تعیین مقادیر بسیار کم^۲ آرسنیک است.

1. Breakthrough Volume
2. Trace Amount

جدول ۳. اثر یون‌های مزاحم بر بازده استخراج آرسنیک.

Table 3. Effect of interfering ions on the extraction efficiency of arsenic.

Potentially interfering ions	Tolerable concentration ratio X/As(III)	Recovery (%)
Cl ⁻	20000	96.6 ± 5.8
CH ₃ COO ⁻	30000	98.9 ± 6.0
NO ₃ ⁻	20000	97.4 ± 4.9
SO ₄ ²⁻	15000	98.0 ± 3.5
CrO ₄ ⁻	200	99.5 ± 4.8
K ⁺	20000	98.6 ± 4.4
Na ⁺	20000	97.8 ± 5.2
Mg ²⁺	10000	99.2 ± 5.9
Ca ²⁺	10000	98.5 ± 4.5
Pb ²⁺	1000	97.8 ± 6.0
Co ²⁺	1000	95.7 ± 3.3
Zn ²⁺	1000	96.5 ± 4.6
Cu ²⁺	1000	98.0 ± 5.4
Cd ²⁺	750	97.5 ± 6.3
Al ³⁺	700	96.4 ± 5.0
Cr ³⁺	1000	95.9 ± 4.7
Mn ²⁺	750	98.4 ± 5.2

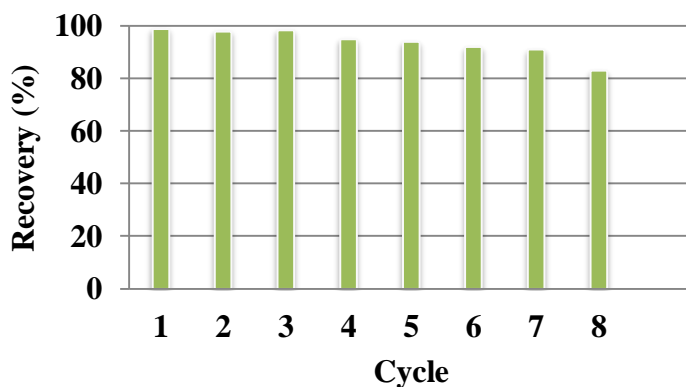
اسیدی شده، شستشو با حجم بالای آب دیونیزه انجام شد تا گروه‌های عاملی، دپروتونه و آماده فرایند جذب شوند [۲۱].

۳-۵ ارقام شایستگی روش

برای معتبرسازی روش، ارقام شایستگی آن شامل حد تشخیص، محدوده خطی، دقت و صحت ارزیابی شد. حد تشخیص با رابطه $LOD = 3 S_b / m$ (انحراف استاندارد محلول شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون پس از پیش تغلیظ) حساب شد. برای به دست آوردن S_b ابتدا ۱۰ استخراج از نمونه شاهد، انجام شد. حد تشخیص به دست آمده با این روش ۰/۰۱۰ میکروگرم بر لیتر بود. گستره خطی به دست آمده نیز بین ۰/۵ تا ۳۰۰ میکروگرم در لیتر با ضریب همبستگی (R^2) معادل ۰/۹۹۶۴ به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی به عنوان معیاری از دقت روش حساب شد. برای تعیین انحراف استاندارد نسبی، غلظت‌های ۲، ۵۰ و ۲۵۰ نانوگرم بر لیتر از As(III) انتخاب و فرایند استخراج ۵ بار متوالی تکرار شد. مقدار انحراف استاندارد نسبی به ترتیب برابر با ۱۰/۲، ۸/۶ و ۵/۹ درصد تعیین شد.

به منظور بررسی پایداری جاذب و استفاده مجدد از آن، میزان تغییر در کارایی استخراج As(III) از راه انجام چندین فرایند جذب-شویش تحت شرایط بهینه بررسی شد. برای فعال‌سازی^۱ مجدد جاذب پس از هر سیکل استخراجی، جاذب هر بار با حجم بالایی از حلال شویش و در آخر، با آب یون‌زدایی شده، شسته و خشک شد. نتایج نشان داد که جاذب سنتز تا ۷ بار قابلیت استفاده مجدد دارد، بدون این که کارایی آن در استخراج به طور چشم‌گیری کاهش یابد (شکل (۱۰)). همان گونه که در بخش بهینه‌سازی شرایط واجذب اشاره شد، با استفاده از محلول ۰/۰۶ مولار نیتریک اسید امکان واجذب کامل یون‌های آرسنیک وجود دارد. سازوکار فرایند واجذب چنین است که یون هیدروژن موجود در نیتریک اسید، گروه‌های عاملی و هتروواتم‌های نانوجاذب را پروتونه می‌کند و از این رو سبب شکستن پیوند بین آرسنیک و این جایگاه‌های فعال و در نتیجه واجذب یون‌های آرسنیک می‌شود. افزون بر این، یون‌های نیترات نیز می‌توانند جای‌گزین یون‌های آرسنات جذب شده از راه فرایند تبادل یونی شوند. در ادامه برای آماده‌سازی جاذب

1. Reactivation



شکل ۱۰. بررسی قابلیت استفاده مجدد از نانوجاذب.

Figure 10: Reusability study of the nanoadsorbent.

با انجام استخراج با سه تکرار برای هر نمونه و محاسبه مقادیر RSD حساب شد. نتایج مربوط به تجزیه نمونه‌های حقیقی در جدول (۵) نشان داده شده است که مقادیر بازیابی‌ها و انحراف استانداردهای نسبی به دست آمده، قابل قبول است و کاربردپذیری بالای این روش را نشان می‌دهد.

غلظت آرسنیک و نمونه‌های برنج و تن ماهی مورد بررسی در محدوده ۸۱/۱-۱۵/۱ نانوگرم در گرم متغیر بود و میانگین کل نمونه‌ها برابر با ۵۲/۴ نانوگرم در گرم به دست آمد که این عدد برای نمونه تن ماهی ۶۵/۹ برابر نانوگرم در گرم و برای نمونه‌های برنج ۳۹ نانوگرم در گرم است. بیشینه مقدار مجاز آرسنیک در نمونه‌های تجزیه شده برابر با ۱۵۰ نانوگرم در گرم است که مطابق با آن می‌توان نتیجه گرفت که میزان آرسنیک در کلیه نمونه‌های مورد بررسی در حد مجاز استاندارد است [۲۸].

۳-۶ بررسی صحت روش و تعیین میزان آرسنیک در نمونه‌های تن ماهی و برنج

برای بررسی صحت روش پیشنهادی، مقدار آرسنیک در یک نمونه مرجع استاندارد آرد برنج تحت شرایط بهینه به دست آمده، تعیین شد. همان گونه که در جدول (۴) مشاهده می‌شود، بین نتیجه به دست آمده از روش و مقدار تأیید شده موجود در این نمونه استاندارد تطابق بسیار خوبی وجود دارد. بنابراین، روش پیشنهادی به عنوان یک روش قابل اعتماد در استخراج آرسنیک از نمونه‌های مختلف غذایی قابل کاربرد است.

برای بررسی کارایی نانوجاذب در استخراج و پیش‌تغلیظ آرسنیک از نمونه‌های حقیقی، روش حاضر روی نمونه تن ماهی کنسرو شده و برنج و آب انجام شد. آماده‌سازی هر یک از نمونه‌ها در بخش تجربی ذکر شد. تحت شرایط بهینه بر روی نمونه‌ها، استخراج انجام و مقدار آرسنیک با دستگاه جذب اتمی کوره‌ای اندازه‌گیری شد. دقت روش

جدول ۴. تعیین مقدار آرسنیک در نمونه مرجع تحت شرایط بهینه استخراج.

Table 4. Determination of arsenic in the certified reference material under the optimum conditions.

SRM	Concentration		R (%)
	Certified	Found (n = 3)	
NIST SRM 1568a rice flour	0.29 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0.28±0.02	96.5

جدول ۵. تعیین میزان آرسنیک در نمونه‌های تن ماهی و برنج.

Table 5. Determination of arsenic in tuna fish and rice samples.

Sample	Real value, RSD	Added value	Found value, RSD	R (%)
Rice 1	30.2, 9.1	50.0	75.3, 7.2	90.2
Rice 2	24.5, 8.5	50.0	72.0, 6.4	95.0
Rice 3	15.1, 7.6	50.0	64.5, 6.0	98.8
Rice 4	70.3, 10.2	50.0	123, 7.9	105
Rice 5	53.4, 7.5	50.0	105, 5.6	103
Rice 6	40.2, 9.5	50.0	87.3, 4.8	94.2
Canned tuna 1	75.9, 7.5	50.0	118, 6.0	84.2
Canned tuna 2	64.1, 6.8	50.0	110, 4.5	91.8
Canned tuna 3	59.5, 9.2	50.0	103, 8.3	87.0
Canned tuna 4	81.1, 10.5	50.0	133, 8.0	104
Canned tuna 5	69.2, 6.9	50.0	117, 7.1	95.6
Canned tuna 6	45.6, 9.2	50.0	97.1, 6.8	103

All Concentrations are based on ng g^{-1}

* تمامی غلظت ها در واحد ng g^{-1} می باشند.

بیشینه ظرفیت جذب جاذب سنتز شده بالاتر از سایر جاذب‌های گزارش شده در جدول (۳-۵) است. افزون بر این، روش حاضر از برتری اندازه‌گیری دو گونه آرسنیک (III) و آرسنیک (V) برخوردار است.

۷-۳ مقایسه روش حاضر با جاذب‌های گزارش شده در مقالات پیشین
ظرفیت جذب، حد تشخیص، و فاکتور پیش‌تغلیظ روش حاضر با جاذب‌های گزارش شده در سایر مقالات در جدول (۶) آمده است.

جدول ۶. مقایسه پژوهش حاضر و پژوهش‌های پیشین برای استخراج و تعیین مقدار آرسنیک.

Table 6. Comparison of the current research with those of reported methods used for extraction/determination of arsenic.

Method	Instrument	LOD ^a	SC ^b	PF ^c	Ref.
MOF-199/Fe ₃ O ₄ @DTC nanocomposite	ETAAS	1.2	235	240	[10]
<i>Streptococcus pyogenes</i> immobilized on Sepabeads SP 70	HGAAS	13	7.3	36	[29]
Modified Al ₂ O ₃ nanoparticles	ETAAS	1.81	0.287	750	[30]
<i>Alternaria solani</i> coated Diaion HP-2MG resin	HGAAS	11	8.5	35	[31]
3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified MWCNTs	ICP-MS	15 ^d	8.01 ^d	10	[32]
MMIL-101(Cr)-AQ	ETAAS	10	220	312.5	Current research

^a ng L^{-1} .

^c Preconcentration factor.

^b Sorption capacity (mg g^{-1}).

^d These values are for As(V) ions.

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش، اندازه گیری آرسنیک در نمونه های برنج و تن ماهی مصرفی در بازار ایران با استفاده از روش استخراج فلز جامد مغناطیسی بر پایه استفاده از چارچوب فلز- آلی مغناطیسی عامل دار شده با لیگاند ۸- آمینو کینولین انجام شد. نتایج این بررسی نشان دهنده قابلیت بالای روش پیشنهادی در جداسازی و پیش تغلیظ انتخابی آرسنیک از نمونه های غذایی با بافت پیچیده است. شناسایی جاذب با روش های طیف بینی زیر قرمز تبدیل فوریه، تجزیه عنصری، پراش پرتو ایکس، میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی، میکروسکوپی الکترونی عبوری، پراکندگی نور پویا، پتانسیل زتا، مغناطیس سنجی لرزشی نمونه و آنالیز سطح BET انجام شد. برآورد شرایط بهینه استخراج با استفاده از طراحی آزمایش، براساس روش سه سطحی باکس- بنکن در دو مرحله جذب و شویش انجام شد. شرایط بهینه استخراج، عبارت بودند از: pH محلول نمونه: ۳/۶، زمان جذب: ۱۲ دقیقه، دوز جاذب: ۱۶ میلی گرم، نوع و غلظت حلال شویش: ۰/۰۶ مولار نیتریک اسید، زمان شویش: ۸/۵ دقیقه، حجم حلال شویش: ۰/۸ میلی لیتر. تحت شرایط بهینه، حد تشخیص روش برابر با ۰/۰۱ میکروگرم در لیتر به دست آمد و صحت خوبی را در آنالیز نمونه با غلظت تأیید شده، نشان داد. برتری اصلی این روش، بیشینه ظرفیت جذب بالا، گزینش پذیری بالا، حد تشخیص بسیار پایین و زمان استخراج کم نسبت به روش های قبلی است. بنابراین، این روش را می توان به عنوان روشی قابل اطمینان در پیش تغلیظ آرسنیک از نمونه های غذایی پیشنهاد داد. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که تمامی نمونه آنالیز شده، آلوده به آرسنیک هستند و دقت و صحت روش به ترتیب در محدوده ۸۳/۳-۴/۵٪ و ۱۰۵-۸۴/۲٪ حاصل شد که کاملاً مناسب هستند. بیشینه مقدار مجاز آرسنیک در نمونه های تجزیه شده برابر با ۱۵۰ نانوگرم در گرم است که مطابق با آن می توان نتیجه گرفت که میزان آرسنیک در کلیه نمونه های مورد بررسی در حد مجاز استاندارد است.

مراجع

- [1] Ansari, F., Norbakhsh, R., & Daneshmandirani, K. (2017). Determination of heavy metals in Iranian and imported black tea. *Iran J. Environ. Health Sci. Eng.* 4, 243-248.
- [2] Halim, M., Conte, P., & Piccolo, A. (2003). Potential
- [3] Kalicanin, B., & Velimirovic, D. (2013). The content of lead in herbal drugs and tea samples, *Cent. Eur. J. Biol.* 8, 178-185.
- [4] Han, W., Shi, Y., Ma, L., Ruan, J., & Zhao, F. (2007). Effect of liming and seasonal variation on lead concentration of tea plant (*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze), *Chemosphere*, 66, 84-90.
- [5] Gisbert, C., Ros, R., Haro, A., Walker, D. J., Bernal, M. P., Serrano, R., & Navarro-Avino, J. (2003). A plant genetically modified that accumulates Pb is especially promising for phytoremediation. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 303, 440-445.
- [6] Abou-Arab, A. A. K., Ayesh, A. M., Amra, H. A., & Naguib, K. (1996). Characteristic levels of some pesticides and heavy metals in imported fish. *Food Chem*, 57, 487-492.
- [7] Edmonds, J. S., & Francesconi, K. A. (1993). Arsenic in sea foods: human health aspects and regulations, *Marine Pollution*, 26, 665-674.
- [8] Occupational Safety and Health Administration. US Department of Labor, Constitution Avenue, NW, Washington, DC, available at: <http://www.osha.gov>.
- [9] Kerdtthep, P., Tongyongk, L., & Rojanapantip, L. (2009). Concentrations of cadmium and arsenic in seafood from Muang district, Rayong province, *J. Health Res*, 23, 179-184.
- [10] Abbaszadeh, A., & Tadjarodi, A. (2016). Speciation analysis of inorganic arsenic in food and water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after magnetic solid phase extraction by a novel MOF-199/modified magnetite nanoparticle composite, *RSC Adv*, 6, 113727-113736.
- [11] Luo, J., Xu, F., Hu, J., Lin, P., Tu, J., Wu, X., & Hou, X. (2017). Preconcentration on metal organic framework UiO-66 for slurry sampling hydride generation atomic fluorescence spectrometric determination of ultratrace arsenic, *Microchem. J.*, 133, 441-447.
- [12] Yu, W., Luo, M., Yang, Y., Wu, H., Huang, W., Zeng, K., & Luo, F. (2019). Metal-organic framework (MOF) showing both ultrahigh As (V) and As (III) removal from aqueous solution, *J. Solid State Chem.*, 269, 264-270.
- [13] Akbar, M., & Manoochehri, M. (2019). An efficient 2-mercapto-5-phenylamino-1, 3, 4-thiadiazole functionalized magnetic graphene oxide nanocomposite for preconcentrative determination of mercury in water and seafood samples, *Inorg. Chem. Comm.*, 103, 37-42.

- [14] Larimi, A., Esmailpour, M., Ghahramanfar, M., Faghihi, M., & Asgharinezhad, A. A. (2021). EDTA-functionalized $Fe_3O_4@SiO_2$ magnetic nanoadsorbent for divalent cadmium removal from aqueous solutions, *J. Appl. Res. Chemical-Polymer Eng.*, 5, 95-106.
- [15] Ebrahimzadeh Mabood, H., Khalilzadeh, S., Asgharinezhad, A. A., & Mehrani, Z. (2020). Synthesis and application of magnetic ion imprinted polymer nanoparticles for selective extraction and preconcentration of Cd (II) in real samples, *Appl. Chem.*, 15, 135-148.
- [16] Lu, A. H., Salabas, E. E., & Schüth, F. (2007). Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. 46, 1222-1244.
- [17] Asgharinezhad, A. A., Ebrahimzadeh, H., Rezvani, M., Shekari, N., & Loni, M. (2014). A novel 4-(2-pyridylazo) resorcinol functionalised magnetic nanosorbent for selective extraction of Cu (II) and Pb (II) ions from food and water samples, *Food Addit. Contam.*, Part A. 31, 1196-204.
- [18] Jalilian, N., Ebrahimzadeh, H., Asgharinezhad, A. A., & Molaei, K. (2017). Extraction and determination of trace amounts of gold (III), palladium (II), platinum (II) and silver (I) with the aid of a magnetic nanosorbent made from Fe_3O_4 -decorated and silica-coated graphene oxide modified with a polypyrrole-polythiophene copolymer. *Microchim. Acta*, 184, 2191-2200.
- [19] Jalilian, N., Ebrahimzadeh, H., Asgharinezhad, A. A. (2019). Preparation of magnetite/multiwalled carbon nanotubes/metal-organic framework composite for dispersive magnetic micro solid phase extraction of parabens and phthalate esters from water samples and various types of cream for their determination with liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.*, 1608, 460426.
- [20] Barzin, M., & Pooladi, M. (2022). A novel post-synthetic modification of magnetic MIL-101 (Cr) metal-organic framework with 1, 8-diaminonaphthalene chelator and its utilization for separation/determination of cadmium and nickel in food samples, *Chem. Pap.*, 76, 5561-5570.
- [21] Bagheri, H., Asgharinezhad, A. A., & Ebrahimzadeh, H. (2016). Determination of trace amounts of Cd (II), Cu (II), and Ni (II) in food samples using a novel functionalized magnetic nanosorbent. *Food Anal. Methods*, 9, 876-888.
- [22] Taghizadeh, M., Asgharinezhad, A. A., Samkhaniy, N., Tadjarodi, A., Abbaszadeh, A., & Pooladi, M. (2014). Solid phase extraction of heavy metal ions based on a novel functionalized magnetic multi-walled carbon nanotube composite with the aid of experimental design methodology, *Microchim. Acta*, 181, 597-605.
- [23] Asgharinezhad, A. A., Esmailpour, M., & Siavoshani, A. Y. (2022). Extraction and preconcentration of Ni (ii), Pb (ii), and Cd (ii) ions using a nanocomposite of the type $Fe_3O_4@SiO_2@$ polypyrrole-polyaniline. *RSC Adv.*, 12, 19108-19114.
- [24] Veisi, B., Lorestani, B., Sobhan Ardakani, S., Cheraghi, M., & Tayebi, L. (2022). Post synthetic modification of magnetite@MIL-53 (Fe)- NH_2 core-shell nanocomposite for magnetic solid phase extraction of ultra-trace Pd (II) ions from real samples, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 131, 1-8.
- [25] Veisi, B., Lorestani, B., Sobhan Ardakani, S., Cheraghi, M., & Tayebi, L. (2021). Synthesis of magnetite@MIL-53 (Fe)- $NH-CS_2$ via postsynthetic modification for extraction/separation of ultra-trace Hg (II) from some real samples and its subsequent quantification by CVAAS. *Appl. Organometal. Chem.*, 35, e6351.
- [26] Asgharinezhad, A. A., & Ebrahimzadeh, H. (2016). Poly (2-aminobenzothiazole)-coated graphene oxide/magnetite nanoparticles composite as an efficient sorbent for determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in urine sample. *J. Chromatogr. A.* 1435, 18-29.
- [27] Davari, S. D., Rabbani, M., Basti, A. A., & Koohi, M. K. (2021). Determination of furfurals in baby food samples after extraction by a novel functionalized magnetic porous carbon, *RSC Adv.*, 12, 21181-21190.
- [28] Mosayebi, M., & Mirzaee, H. (2014). Determination of Mycotoxin Contamination and Heavy Metals in Edible Rice Imported to Golestan Province. *Iran. J. Health Saf. Environ.*, 6, 503-514.
- [29] Uluozlu, O. D., Tuzen, M., Mendil, D., & Soylak, M. (2010). Determination of As (III) and As (V) species in some natural water and food samples by solid-phase extraction on Streptococcus pyogenes immobilized on Sepabeads SP 70 and hydride generation atomic absorption spectrometry. *Food Chem. Toxicol.* 48, 1393-1398.
- [30] Abdolmohammad-Zadeh, H., & Talleb, Z. (2014). Speciation of As (III)/As (V) in water samples by a magnetic solid phase extraction based on $Fe_3O_4/Mg-Al$ layered double hydroxide nano-hybrid followed by chemiluminescence detection, *Talanta*, 128, 147-155.
- [31] Tuzen, M., Saygi, K. O., Karaman, I., & Soylak, M. (2010). Selective speciation and determination of inorganic arsenic in water, food and biological samples. *Food Chem. Toxicol.* 48, 41-46.
- [32] Peng, H., Zhang, N., He, M., Chen, B., & Hu, B. (2015). Simultaneous speciation analysis of inorganic arsenic, chromium and selenium in environmental waters by 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified multi-wall carbon nanotubes packed microcolumn solid phase extraction and ICP-MS. *Talanta*, 131, 266-272.