



DOI: 10.22034/ijche.2023.378709.1270

This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

# Application of Magnetic Porous Carbon Nanosorbent Derived from the Pyrolysis of Magnetic r-MIL-88 for the Extraction and Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples

N. Heydari<sup>1</sup>, E. Ghorbani-Kalhor<sup>2\*</sup>, A. A. Asgharinezhad<sup>3</sup>, M. Bahram<sup>4</sup>, M. T. Vardini<sup>5</sup>

1- Ph. D. Student of Chemistry, Department of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

2- Associate Professor of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.

3- Assistant Professor of Analytical Chemistry, Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran.

4- Professor of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Urmia University, Urmia, Iran.

5- Assistant Professor of Chemistry, Department of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

Email: [ekalhor@iaut.ac.ir](mailto:ekalhor@iaut.ac.ir)

## Abstract

In this research, the MPC obtained from the pyrolysis of r-MMIL-88 was applied for preconcentration of two homo and hetero-polycyclic aromatic hydrocarbons. The target analytes were determined by high-performance liquid chromatography with ultra violet detection system (HPLC-UV). Various characterization techniques such as FT-IR spectroscopy, TEM, VSM, and XRD were employed. After that, central composite design (CCD) method was utilized to explore and optimize affecting factors. Applicability of the MPC was explored using dibenzothiophene and 9,10-dimethylanthracene, as the model analytes. Under the optimum condition, LODs and linear ranges were achieved in the domain of 0.05-0.1  $\mu\text{g L}^{-1}$  and 0.25-500  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectively. Repeatability of the method as RSDs was evaluated which was <7.8% (within-day,  $n = 5$ ) and <12.5% (between-day,  $n = 3$ ). Ultimately, the method was applied to analyze well and seawater samples and satisfactory results (RSDs%, 6.7-10.6%; relative recoveries, 94-105%) were obtained. The results of the analysis of real samples showed that this technique can be successfully used to extract and preconcentrate the desired compounds in samples with complex texture.

Received: 29 December 2022

Accepted: 5 April 2023

Page Number: 132-148

## Keywords:

Magnetic Porous Carbon, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Preconcentration, Metal-Organic Framework, Magnetic Solid Phase Extraction, Environmental Samples

## Please Cite this Article Using:

Heydari, N., Ghorbani-Kalhor, E., Asgharinezhad, A. A., Bahram, M., & Vardini, M. T. (2024). Application of Magnetic Porous Carbon Nanosorbent Derived from the Pyrolysis of Magnetic r-MIL-88 for the Extraction and Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(132), 132-148, [In Persian].



# کاربرد نانوجاذب کربن متخلخل مغناطیسی مشتق شده از پیرولیز r-MIL-88 مغناطیسی در استخراج و اندازه گیری هیدروکربن های چندحلقه ای آروماتیک در نمونه های محیط زیستی

نیلوفر حیدری<sup>۱</sup>، ابراهیم قربانی کلهر<sup>۲\*</sup>، علی اکبر اصغری نژاد<sup>۳</sup>، مرتضی بهرام<sup>۴</sup>، محمدتقی وردینی<sup>۵</sup>

- ۱- دانشجوی دکتری شیمی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، تبریز، ایران.
- ۲- دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، تبریز، ایران.
- ۳- استادیار شیمی تجزیه، گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران.
- ۴- استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران.
- ۵- استادیار شیمی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، تبریز، ایران.

پیام نگار: [ekalhor@iaut.ac.ir](mailto:ekalhor@iaut.ac.ir)

## چکیده

در پژوهش حاضر، روشی ساده و سریع برای استخراج همزمان هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه ای (۹،۱۰-دی متیل آنتراسن، دی بنزوتیوفن) با استفاده از نانوجاذب کربنی مغناطیسی به دست آمده از چارچوب فلز-آلی r-MIL-88 به طور موفقیت آمیزی ارائه و به کار گرفته شد. در ادامه آنالیت های تغلیظ شده با روش کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا با دکتور فرابنفش (HPLC-UV) اندازه گیری شدند. جاذب سنتز شده با روش های مختلف شامل FT-IR، XRD، TEM شناسایی شد. سپس روش طراحی مختلط مرکزی (CCD) به منظور شناسایی و بهینه سازی مشخصه های مؤثر بر استخراج ترکیبات ذکر شده استفاده شد. تحت شرایط بهینه، حد تشخیص ها و محدوده خطی منحنی کالیبراسیون به ترتیب در محدوده ۰/۰۵-۰/۱ و ۵۰۰-۲۵۰۰ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی روش به عنوان معیاری از دقت کمتر از ۷/۹ درصد برای یک روز کاری و ۱۲/۵ درصد برای چند روز کاری به دست آمد. در نهایت جاذب مورد نظر به منظور استخراج و تعیین مقدار سریع ترکیبات مورد نظر در نمونه های آب چاه، آب دریای خزر و خلیج فارس استفاده شد. انحراف استاندارد در محدوده ۶/۷-۱۰/۶ درصد و درصد بازیابی نسبی در محدوده ۹۴-۱۵ درصد به دست آمد. نتایج حاصل از آنالیز نمونه های حقیقی نشان داد که این روش می تواند با موفقیت برای استخراج و پیش تغلیظ ترکیبات مورد نظر در نمونه های با بافت پیچیده استفاده شود.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۰۸  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۱/۱۶  
شماره صفحات: ۱۳۲ تا ۱۴۸

## کلیدواژه ها:

چارچوب های فلز-آلی،  
کربن نانومتخلخل مغناطیس،  
هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه ای،  
پیش تغلیظ،  
استخراج فاز جامد مغناطیسی،  
نمونه های محیط زیستی

\* تهران، پژوهشگاه نیرو، گروه پژوهشی شیمی و فرایند

## استناد به مقاله:

حیدری، نیلوفر، قربانی کلهر، ابراهیم، اصغری نژاد، علی اکبر، بهرام، مرتضی، و وردینی، محمدتقی. (۱۴۰۳). کاربرد نانوجاذب کربن متخلخل مغناطیسی مشتق شده از پیرولیز r-MIL-88 مغناطیسی در استخراج و اندازه گیری هیدروکربن های چندحلقه ای آروماتیک در نمونه های محیط زیستی، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۳(۱۳۲)، ۱۴۸-۱۳۲.

## ۱. مقدمه

همزمان با پیشرفت سطح زندگی انسان در نتیجه توسعه روزافزون فناوری در صنایع مختلف، انواع ترکیبات آلاینده مضر به طور مستقیم و غیرمستقیم وارد محیط زیست و در نهایت زنجیره غذایی انسان می شود [۱]. رشد صنایع گوناگون و تولید هرچه بیشتر انرژی در کنار رشد جمعیت، سبب افزایش آلودگی محیط زیست، به ویژه هوا و آب شده است. وجود ترکیبات آلاینده در محیط زیست و افزایش روزافزون تعداد و غلظت آن ها، محققان مختلف را به سوی روش های حذف و پایش این ترکیبات سوق داده است. لذا دستیابی به روش های تعیین مقدار سریع با دقت، صحت و حساسیت بالا، چالش بسیار بزرگی برای محققان شیمی/محیط زیست برای تعیین مقدار آلاینده های مختلف است. با این وجود، بیشتر روش های تعیین مقدار کنونی، از حساسیت مورد نیاز برای اندازه گیری مستقیم آلاینده ها در نمونه های حقیقی برخوردار نیستند. از این رو، به دلیل غلظت بسیار کم این ترکیبات و هم چنین حضور عوامل مزاحم، یک مرحله تمیزسازی نمونه<sup>۱</sup> و پیش تغلیظ همواره مورد نیاز است.

هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه ای (PAHs) ترکیبات آلی هستند که در آن ها حلقه های شش عضوی مجاور با اشتراک دو اتم کربن به هم جوش خورده اند. ساده ترین مثال این دسته از ترکیبات، نفتالن است. این ترکیب، جامدی فرار است که بخار آن برای بعضی حشرات سمی است. نفتالن به عنوان «ضد بید» کاربرد دارد. آنتراسن و فناترن هر دو آلاینده های مربوط به احتراق ناقص به خصوص چوب و زغال سنگ هستند و هم چنین در صنایعی که زغال سنگ را به سوخت گازی تبدیل می کنند و در پالایشگاه های نفت این ترکیبات تولید و وارد محیط می شوند. در رودخانه ها و دریاچه ها این مواد به رسوبات می چسبند و به دلیل حلالیت کمشان در آب، وارد صدف ها می شوند [۲]. PAHs هم چنین از آلاینده های جدی آب به شمار می روند. PAHها از چند منبع وارد محیط زیست می شوند: گازهای حاصل از احتراق در موتورهای بنزینی و دیزلی، قطران، غذاهای سوخته، دود سیگار، دود حاصل از سوختن چوب یا ذغال سنگ و دیگر فرایندهای احتراق که در آن ها کربن موجود در سوخت به طور کامل به کربن مونوکسید یا کربن دی اکسید تبدیل نمی شود. لازم به ذکر است که گرچه PAHها حدود ۰/۱٪ وزن ذرات معلق در هوا را

شامل می شوند، با این حال وجود آن ها در هوا موجب نگرانی است؛ زیرا بسیاری از PAHها، دست کم بر حیوانات آزمایشگاهی، سرطان زا هستند [۳]. بر این اساس، پایش و اندازه گیری PAHها در نمونه های محیط زیستی از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است و ارائه روش های استخراج و پیش تغلیظ سریع در این راستا لازم است.

در اندازه گیری های شیمیایی، همواره جستجو برای یافتن روشی برای آنالیز مستقیم نمونه ها انجام می گیرد. با این حال، نیاز به سطح بالایی از حساسیت<sup>۲</sup>، گزینش پذیری<sup>۳</sup> و هم چنین سازگاری<sup>۴</sup> بین نمونه<sup>۵</sup> و روش های دستگاهی، به عنوان مشکلات اصلی در روش های ساده و سریع برای آنالیز مستقیم نمونه ها مطرح می شود. لذا آماده سازی نمونه<sup>۶</sup> به عنوان راه حلی برای برطرف کردن این مشکلات به کار برده می شود [۱].

آماده سازی نمونه، سبب کم شدن پیچیدگی نمونه، حذف بیش تر تداخل های<sup>۷</sup> ناشی از اثر بافت نمونه و هم چنین تغلیظ مناسب نمونه می شود. بدین منظور، تلاش های زیادی برای بهبود روش های آماده سازی نمونه انجام گرفته است که کوچک سازی، زیست سازگاری، ساده سازی و کاهش زمان از جمله مهم ترین آن هاست. در حالت کلی این امکان وجود دارد که یک روش آماده سازی نمونه، به طور هم زمان در برگرفته تمامی مراحل ذکر شده باشد [۴].

استخراج یکی از مراحل آماده سازی و پیش تغلیظ نمونه است و به طور معمول به منظور جداسازی آنالیت هدف از بافت نمونه به کار می رود. گاهی اوقات استخراج افزون بر جداسازی گونه، منجر به حذف مزاحمت ها و تغلیظ نیز می شود. روش های استخراج مایع- مایع<sup>۸</sup> و استخراج سوکسله<sup>۹</sup> به دلیل استفاده از حجم بالای حلال های مضر و سمی، سبب آلودگی های محیطی زیست می شود. این آلودگی ها از یک سو خطر ابتلا به سرطان را تشدید می کنند و از سوی دیگر منجر به تخریب لایه ازن می شوند. بر این اساس، روش های جایگزین نظیر استخراج با سیال تحت فشار<sup>۱۱</sup> (PFE)، استخراج فاز جامد<sup>۱۲</sup> (SPE)، استخراج با آب داغ<sup>۱۳</sup> و استخراج به کمک

3. Sensitivity
4. Selectivity
5. Compatibility
6. Matrix
7. Sample Preparation
8. Interferences
9. Liquid-Liquid Extraction
10. Soxhlet Extraction
11. Pressurized Fluid Extraction
12. Solid phase Extraction
13. Hot-water Extraction

1. Sample Cleanup
2. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

جاذب توسعه قابل توجهی یافته است [۱۰].  
 باتوجه به برتری‌های طبیعی و ذاتی نانوذرات مغناطیسی، استفاده از موادی که خاصیت مغناطیسی از خود نشان می‌دهند به‌عنوان جاذب در روش SPE در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در روش  $MSPE^{11}$ ، جاذب در محلول و یا سوسپانسیون حاوی آنالیت‌ها قرار می‌گیرد. به دلیل تماس مستقیم آنالیت‌ها با نانوذرات، آنالیت‌ها روی سطح جامد جذب می‌شوند. سپس، جاذب و آنالیت‌های جذب شده، به وسیله یک میدان مغناطیسی خارجی (آهن ربا) از محلول جدا می‌شوند [۱۱]. این امر سبب شده تا بدون نیاز به سانتریفوژ کردن و فیلتراسیون، بتوان جاذب را از نمونه جدا کرد که نتیجه اش کاهش زمان لازم برای فرایند استخراج است. واجذب آنالیت‌های جذب شده روی سطح جاذب، با یک حلال مناسب انجام می‌شود. پس از اتمام فرایند استخراج، جاذب، بازیابی و برای استخراج‌های بعدی استفاده می‌شود. لازم به ذکر است که تمام مواد ذکر شده در بخش نانومواد (نانومواد کربنی، نانومواد سیلیکونی، نانوذرات فلزی و اکسید فلزی، انواع پلیمرها، چارچوب‌های فلز-آلی<sup>۱۱</sup> و غیره) پس از مغناطیسی شدن با نانوذرات مغناطیسی می‌توانند به‌عنوان جاذب در روش  $MSPE$  به کار برده شوند [۱۴-۱۲].  
 کربن متخلخل مغناطیسی یکی از نانوجاذب‌هایی است که در سال‌های اخیر طرفدار پیدا کرده است. تهیه کربن نانومتخلخل از پیش‌ماده‌هایی نظیر چارچوب‌های فلز-آلی، ترکیبات سیلیکاتی و فروکتوز گزارش شده است [۱۷-۱۵]. بانرجی<sup>۱۲</sup> و همکاران در سال ۲۰۱۲ از یک چارچوب فلز-آلی برای سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی کربن متخلخل استفاده کردند [۱۸]. این نانوکامپوزیت از آهکینه کردن<sup>۱۳</sup> چارچوب فلز-آلی در محدوده دمایی ۶۰۰-۵۰۰ درجه سلسیوس حاصل شد.

در این پژوهش، روشی ساده و کارا برای استخراج PAHs (۹، ۱۰-دی متیل آنتراسن، دی بنزوتیوفن) با استفاده از نانوجاذب کربن متخلخل مغناطیسی به دست آمده از چارچوب فلز-آلی به‌طور موفقیت‌آمیزی ارائه و به کار گرفته شد. سپس آنالیت‌های تغلیظ شده با به‌کارگیری روش کروماتوگرافی مایع با عملکرد عالی با آشکارساز فرابنفش (HPLC-UV) تعیین مقدار شدند. بدین منظور در ابتدا

مایکروویو<sup>۱</sup> و نیز انواع روش‌های میکرواستخراج<sup>۲</sup> با مصرف حلال تر به‌عنوان روش‌های جای‌گزین توسعه یافته‌اند [۵].  
 روش SPE در اوایل دهه ۱۹۷۰ میلادی ابداع شد [۶]. اساس این روش تقسیم و توزیع آنالیت‌ها بین دو فاز جامد (جاذب) و بافت نمونه (محلول مایع) است و در نتیجه آن جداسازی انجام می‌شود [۷]. این روش طی دو مرحله جذب و واجذب انجام می‌گیرد. در مرحله اول (جذب<sup>۳</sup>) تمایل آنالیت‌ها به جاذب (فاز جامد) باید بیشتر از محلول باشد و به گونه‌ای که تا حد ممکن بافت نمونه تحت تأثیر قرار نگیرد و فقط آنالیت‌های هدف جداسازی شوند [۸، ۶]. در مرحله دوم (شویش<sup>۴</sup>) آنالیت‌های جذب شده، با استفاده از یک حلال شویش مناسب که حلالیت آنالیت‌ها در آن نسبت به جاذب بیشتر است، واجذب می‌شوند. بسته به میزان و نوع برهم‌کنش‌های بین مولکولی آنالیت‌های هدف و جایگاه‌های فعال جاذب و فاز مایع، سازوکارهای متفاوتی برای جذب سطحی و واجذب ترکیبات وجود دارد [۶]. استخراج فاز جامد، به‌عنوان روشی معمول و متداول برای استخراج و تغلیظ آنالیت‌های گوناگون در مقادیر بسیار کم<sup>۵</sup> استفاده می‌شود [۷]. توسعه سریع روش SPE در دهه ۱۹۹۰ میلادی رخ داد [۹] و در حال حاضر این روش یک فرایند رایج و متداول برای آماده‌سازی نمونه قبل از آنالیز است. براساس فرایند استخراج، شکل و اندازه جاذب و هم‌چنین نوع جاذب، انواع گوناگونی از SPE معرفی شده‌اند که از بین آن‌ها می‌توان کوچک‌سازی<sup>۶</sup> و خودکار سازی<sup>۷</sup> را به‌عنوان روش‌های شاخص تر معرفی کرد [۷].

SPE یکی از روش‌های معمول و متداول در جداسازی و تغلیظ ترکیب‌ها و عنصرهای مختلف از نمونه‌هایی با بافت پیچیده است. این روش از برتری‌های شناخته شده و بارزی برخوردار است که از جمله مهم‌ترین ویژگی‌های آن می‌توان به شاخص پیش تغلیظ بالا<sup>۸</sup>، درصد بازیابی بالا<sup>۹</sup>، مصرف کم حلال آلی و قابلیت خودکار سازی کل روش اشاره کرد. افزون بر موارد ذکر شده، روش SPE در دهه‌های اخیر به دلیل قابلیت به‌کارگیری مواد جدید و گوناگون به‌عنوان

1. Microwave-Assisted Extraction
2. Microextraction Methods
3. Adsorption
4. Elution
5. Trace Analysis
6. Miniaturization
7. Automation
8. Enrichment Factor
9. Recovery

10. Magnetic Solid Phase Extraction
11. Metal-Organic Framework (MOF)
12. Banerjee
13. Annealing

نانوذرات مگنتیت با استفاده از روش هم‌رسوبی شیمیایی در محیط بازی، سنتز و در ادامه با لایه‌ای از یک چارچوب فلز-آلی به نام r-MIL-88(Fe) پوشانده شدند. در ادامه چارچوب فلز-آلی مغناطیسی تحت جوی از گاز بی‌اثر نیتروژن آهکینه شد تا نانوجاذب کربن مغناطیسی را به دست دهد. در ادامه، جاذب سنتز شده با روش‌های مختلف شامل FT-IR, XRD, SEM, VSM و TEM و شناسایی شد و در استخراج و اندازه‌گیری ترکیبات اشاره شده به کار رفت.

## ۲. بخش تجربی

### ۲-۱ دستگاه‌ها و مواد شیمیایی

بررسی ریختمان و تعیین ابعاد نانوجاذب مغناطیسی با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل‌میدانی مدل MIRA3 TESCAN (جمهوری چک) مجهز به EDX و دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۱</sup> (TEM) مدل Zeiss-EM900 kV ساخت کشور آلمان انجام شد. همچنین از دستگاه‌های طیف‌بینی فرسرخ تبدیل فوریه<sup>۲</sup> (FTIR) مدل Bruker IFS-66 و دستگاه مغناطیس‌سنجی لرزشی (VSM) ساخت ایران برای تعیین مشخصه‌های جاذب سنتز شده استفاده شد. بررسی فازی نانوجاذب سنتز شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس<sup>۳</sup> (XRD) مدل Philips-PW ساخت کشور هلند انجام شد. جداسازی نانوجاذب از محلول نمونه با استفاده از یک آهن‌ربای دائمی با قدرت ۱/۴ تسلا انجام شد.

به منظور دستیابی به شرایط بهینه استخراج، ارزیابی شاخص‌های تجزیه‌ای و آنالیز نمونه واقعی، دستگاه HPLC ساخت شرکت Knauer (Berlin, Germany) مجهز به آشکارساز آرایه فرابنفش (UV) استفاده شد. محل تزریق دستی از نوع Rheodyne مجهز به حجم لوپ ۱۰۰  $\mu\text{L}$  بود. برای ثبت کروماتوگرام و انتگرال‌گیری سطح زیر پیکرها از نرم‌افزار Chem-Station استفاده شد. ستون تجزیه‌ای  $\text{C}_{18}$  ساخت شرکت Knauer (Germany, Berlin) با طول ۲۵ سانتی‌متر، قطر درونی ۴/۶ mm که با ذراتی به ابعاد  $5 \mu\text{m}$  پر شده بود و مجهز به پیش‌ستون  $\text{C}_{18}$  بود، انجام گرفت. برای تهیه فاز متحرک از مخلوط آب دیونیزه و

استونیتریل به نسبت ۱۰:۹۰ استفاده و شویس هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای به صورت ایزوکراتیک با سرعت جریان  $1 \text{ mL min}^{-1}$  انجام شد. اندازه‌گیری هر دو ترکیب در طول موج  $225 \text{ nm}$  انجام شد. همچنین سایر دستگاه‌های مورد استفاده برای سنتز و شناسایی جاذب مورد نظر، مشابه بخش اول بود.

آهن (III) کلرید، آهن (II) کلرید شش‌آبه، آمونیوم هیدروکسید (۲۵ درصد وزنی-وزنی)، آمونیوم پرسولفات، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید، متانول، اتانول، استونیتریل، دی‌بنزو تیوفن (DBT)، فوماریک اسید (FA)، دی‌متیل فراماید (DMF)، و ۹،۱۰-دی‌متیل آنتراسن (9,10-DMA) دارای خلوص تجزیه‌ای بودند و از شرکت مرک یا فلوکا خریداری شدند. محلول‌های  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  هر یک از پلی‌آروماتیک‌ها با حل کردن ۱۰۰ میلی‌گرم از هر یک از این مواد در متانول به صورت جداگانه تهیه شد. محلول‌هایی با غلظت‌های مورد نظر و استانداردهای لازم برای فرایند استخراج با رقیق کردن متوالی این محلول‌ها به وسیله آب دیونیزه تهیه شدند.

### ۲-۲ روش تهیه کربن متخلخل مغناطیسی

در ابتدا نانوذرات مغناطیسی با روش هم‌رسوبی شیمیایی تهیه شد [۱۹]. در ادامه به منظور سنتز r-MIL-88 مغناطیسی ابتدا ۴ میلی‌مول  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  در ده میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شد و در ادامه به آن ۰/۲ گرم نانوذرة مغناطیسی اضافه و مخلوط حاصل به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. در ظرف دیگری ۴ میلی‌مول فوماریک اسید در ده میلی‌لیتر آب دیونیزه، حل و در ادامه هر دو مخلوط به اتوکلاو منتقل شد و پس از بستن درب اتوکلاو، به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت [۲۰]. در نهایت، چارچوب فلز-آلی مغناطیسی r-MIL-88 سنتز شده، با آهن ربا جمع‌آوری و پس از شست و شو با مقدار کافی آب و اتانول در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. سنتز r-MIL-88 نیز مشابه روش بالا و بدون حضور نانوذرات مغناطیسی انجام شد. برای دستیابی به ساختار کربن متخلخل با خاصیت مغناطیسی، r-MIL-88 مغناطیسی در کوره‌ای تحت جو نیتروژن قرار گرفت و دمای آن با سرعت ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه، به دمای  $600^\circ\text{C}$  رسید و به مدت ۲ ساعت در این دما باقی ماند.

1. Transmission Electron Microscopy
2. Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy
3. X-Ray Diffraction

## ۲-۳ روش استخراج

برای استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک ابتدا ۴۵ میلی‌گرم از نانوجاذب مغناطیسی وزن شد و به بشر حاوی ۷۶ میلی‌لیتر محلول با غلظت  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$  و ۷/۵ درصد وزنی - حجمی سدیم کلرید اضافه شد و به مدت ۱۸ دقیقه روی هم‌زن مغناطیسی با دور ۱۰۰۰ rpm هم‌زده شد. پس از تکمیل فرایند استخراج با قراردادن ظرف آزمایش بر روی مگنت قوی، جاذب در زمان کمتر از ۲ دقیقه از محلول نمونه جدا شد. پس از دکانته کردن ۷۰ میلی‌لیتر از محلول رویی<sup>۱</sup>، مخلوط از نو به مدت ۱۰ ثانیه هم‌زده شد و محتوای آن یکبار به ظرف ۶ میلی‌لیتری ته‌مخروطی شد تا شویب آنالیت‌ها با حجم کمتری از حلال امکان‌پذیر باشد. در مرحله بعد پس از دکانته کردن محلول رویی، مقدار  $100 \mu\text{L}$  استون‌تریل به جاذب، اضافه و محلول به مدت ۲ دقیقه به کمک ورتکس با دور ۳۰۰۰ به شدت هم‌زده شد. در نهایت پس از ۳ دقیقه، جاذب به کمک مگنت خارجی جدا شد و محلول روی جاذب به داخل سرنگ HPLC کشیده شد. در نهایت، مقدار  $100 \mu\text{L}$  از محلول جمع‌آوری شده برای آنالیز به دستگاه HPLC-UV تزریق شد.

## ۲-۴ نمونه‌های محیط زیستی

نمونه‌های حقیقی شامل آب چاه، آب دریای خزر و آب خلیج فارس به ترتیب از تبریز، شمال و جنوب ایران در ظروف تمیز شیشه‌ای جمع‌آوری شدند. در ادامه، این نمونه‌ها با استفاده از فیلتر سلولز استات  $0.22 \mu\text{m}$  میکرونی صاف شدند و تا قبل از استخراج در یخچال با دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری شدند.

## ۲-۵ ارقام شایستگی

برای ارزیابی عملکرد روش استخراج پیشنهادی و تعیین خطی بودن آن، رسم منحنی درجه‌بندی انجام شد. این نمودار از رسم مقادیر سطوح زیر پیک به دست آمده بر حسب غلظت اولیه هر گونه، رسم شد. بدین منظور استخراج در محدوده غلظتی  $0.25-500 \mu\text{g L}^{-1}$  تحت شرایط بهینه انجام گرفت. در نهایت ضریب همبستگی، حد تشخیص و محدوده خطی روش حساب شد.

برای بررسی صحت روش، درصد بازیابی نسبی در نمونه‌های مورد نظر از معادله (۱) حساب شد.

$$RR\% = \frac{C_{found} - C_{real}}{C_{added}} \times 100 \quad (1)$$

$C_{found}$ ،  $C_{real}$  و  $C_{added}$  به ترتیب غلظت آنالیت (هیدروکربن آروماتیک) پس از افزودن غلظت مشخصی از آنالیت‌ها به نمونه‌ی واقعی، غلظت PAH‌ها در نمونه واقعی (نمونه شاهد) و غلظت مقدار مشخص محلول استاندارد اضافه شده به نمونه واقعی است [۲۱].

به منظور ارزیابی دقت روش (تکرارپذیری<sup>۲</sup>)، استخراج تحت شرایط بهینه شده از محلول‌های حاوی ۲۵ میکروگرم در لیتر هیدروکربن‌های آروماتیک انجام شد. هر استخراج ۳ مرتبه تکرار و میزان پاسخ‌ها (سطح زیر پیک هر ترکیب) با استفاده از دستگاه HPLC-UV خوانده شد. سپس انحراف استاندارد و میانگین برای این سه تکرار آزمایش، حساب شد و مقدار انحراف استاندارد به دست آمد.

نیز برای ارزیابی تکثیرپذیری<sup>۳</sup> روش استخراج، تحت شرایط بهینه شده از محلول‌های حاوی ۲۵ میکروگرم در لیتر هیدروکربن‌های آروماتیک در طی سه روز متوالی انجام شد. هر استخراج در هر روز سه مرتبه تکرار شد و میزان پاسخ‌ها (سطح زیر پیک هر ترکیب) با استفاده از دستگاه GC-FID خوانده و میانگین‌گیری شد. در ادامه از اعداد به دست آمده برای هر روز انحراف استاندارد و میانگین محاسبه گشت و مقدار انحراف استاندارد برای چند روز کاری<sup>۴</sup> به دست آمد.

## ۳. بحث و نتیجه‌گیری

### ۳-۱ شناسایی کربن متخلخل مغناطیسی

ابتدا r-MIL-88(Fe) مغناطیسی و کربن متخلخل مغناطیسی با طیف‌بینی زیر قرمز تبدیل فوریه با روش قرص‌سازی KBr شناسایی شدند. در طیف r-MIL-88(Fe) مغناطیسی پیک‌های جذبی در  $582 \text{ cm}^{-1}$  (Fe-O)،  $1375$  و  $1607$  (C-O-C)،  $1663$  (C=O) و  $3437$  (O-H) وجود نانوذرات مغناطیسی و ساختار چارچوب فلز-آلی مغناطیسی تهیه شده را تأیید می‌کند.

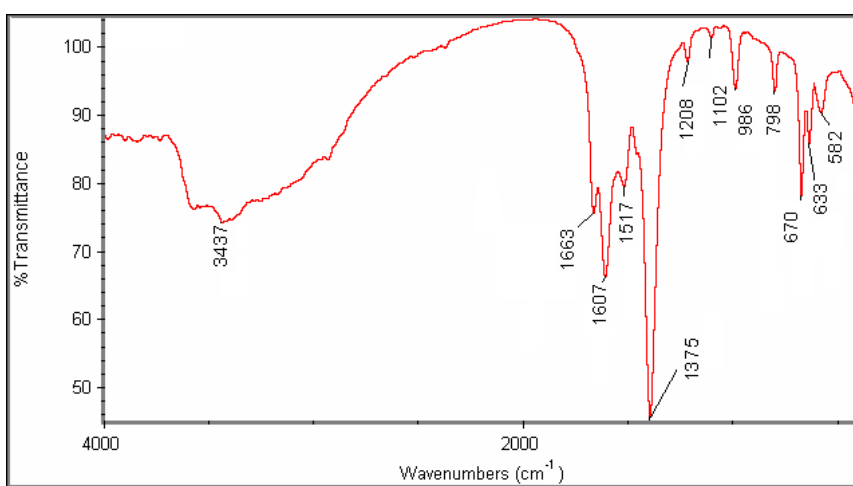
در طیف کربن متخلخل مغناطیسی (MPC) پیک‌های موجود در  $3434$  و  $1546 \text{ cm}^{-1}$  متناظر با ارتعاش کششی گروه‌های O-H و

2. Repeatability  
3. Reproducibility  
4. Between-Day RSD

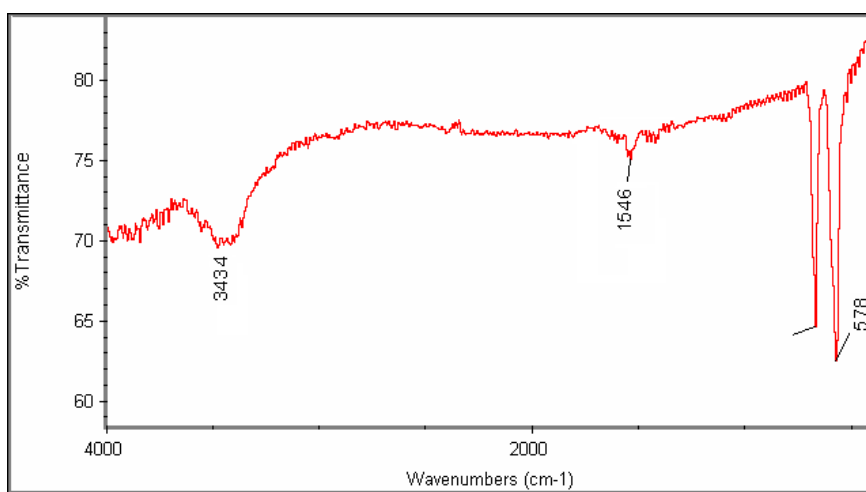
1. Supernatant

(شکل (۲)) [۲۲]. هم‌چنین تصویر FESEM چارچوب فلز-آلی r- MIL-88 ساختار شبه‌میله با قطر ۱/۵ میکرومتر نشان داد. در ادامه به‌منظور بررسی محتوای عنصری ساختار MPC، آنالیز EDX انجام شد و نتایج نشان داد که ۱۶/۱ درصد کربن، ۲۷ درصد اکسیژن و ۵۶/۹ درصد آهن در ساختار نانوکامپوزیت بود. این نتایج نشان دهنده نبودن ناخالصی در ساختار نانوجاذب و سنتز موفقیت‌آمیز آن است.

C=C است که نشان‌دهنده ساختار کربنی است. پیک موجود در  $578 \text{ cm}^{-1}$  نیز به ارتعاش پیوند Fe-O مربوط است و وجود نانوذرات مگنتیت را در ساختار جاذب کربنی متخلخل تأیید می‌کند. در ادامه ریخت‌شناسی و ابعاد r-MIL-88 و کربن متخلخل مغناطیسی با استفاده از روش میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل‌میدانی (FESEM)<sup>۱</sup> و عبوری (TEM) بررسی شد. براساس تصاویر به‌دست‌آمده، نانوکامپوزیت دارای ساختاری کروی و متخلخل است و ذرات آن دارای اندازه متوسط ۲۰ نانومتر هستند



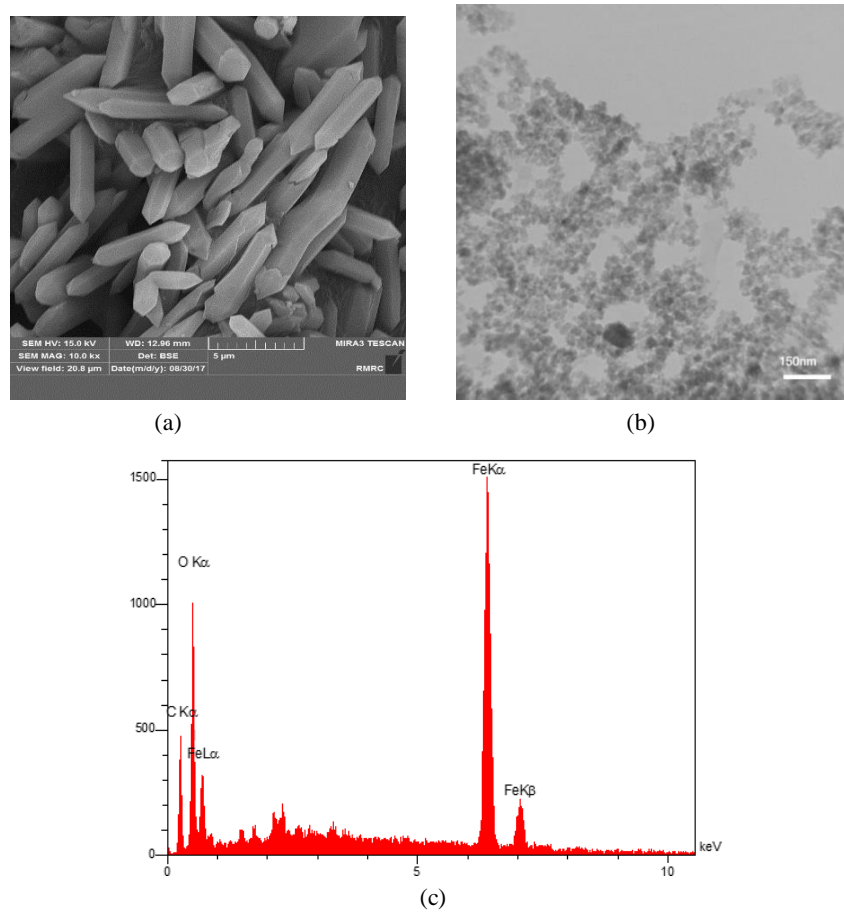
(a)



(b)

شکل ۱. طیف FT-IR مربوط به (a) r-MIL-88 مغناطیسی و (b) کربن متخلخل مغناطیسی.

Figure 1. FT-IR spectrum of the (a) magnetic r-MIL-88A, and (b) MPC.



شکل ۲. تصاویر (a) FESEM چارچوب فلز-آلی r-MIL-88، و (b) TEM از کربن متخلخل مغناطیسی، (c) طیف EDX از نانوکربن مغناطیسی.

Figure 2. (a) FESEM micrograph of the r-MIL-88, and (b) TEM micrograph of the MPC, (c) EDX spectrum of the MPC.

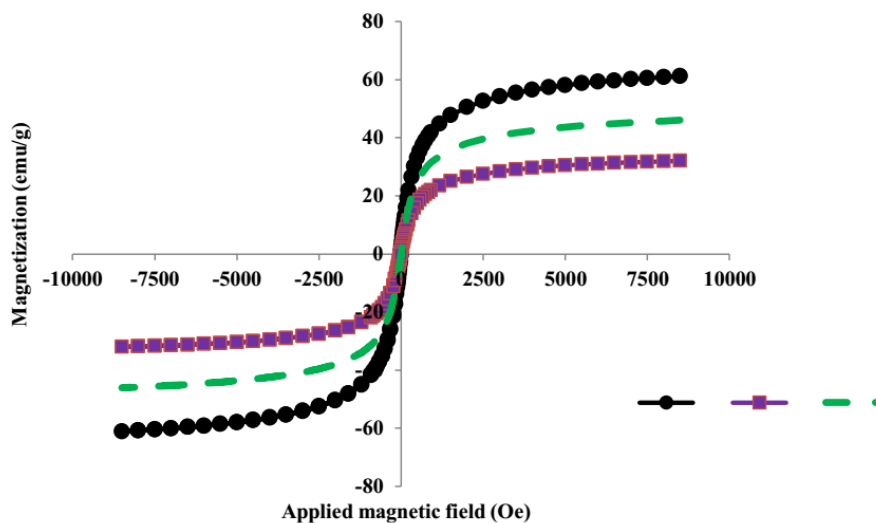
نشان می‌دهد [۲۱-۲۲]. شناسایی جاذب سنتز شده با پراش پرتو ایکس نیز انجام شد. بدین منظور الگوی پراش پرتو ایکس r-MIL-88(Fe) مغناطیسی و کربن مغناطیسی بررسی شد. شکل (۴) الگوی پرتو ایکس این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، تمام پیک‌های پراشی ساختار نانوذرات مغناطیسی در ساختار r-MIL-88(Fe) مغناطیسی ظاهر شده‌اند که نشان‌دهنده این موضوع است که ساختار بلوری MIL-88 پس از قرار گرفتن نانوذرات مگنتیت در آن حفظ می‌شود. وجود پیک‌های پراشی در  $(2\theta)$   $30.28^\circ$ ،  $35.72^\circ$ ،  $43.44^\circ$ ،  $57.48^\circ$ ،  $63.04^\circ$  و  $74.68^\circ$  برای کربن مغناطیسی نشان داد که نانوذرات مغناطیسی در ساختار جاذب نهایی وجود دارند. حضور پیک‌های پراشی مشخصه ساختار r-MIL-88  $(2\theta)$   $15.59^\circ$ ،  $11.95^\circ$ ،  $11.57^\circ$ ،  $10.36^\circ$ ،  $8.45^\circ$  در الگوی مغناطیسی نیز تأییدی بر سنتز موفقیت‌آمیز این ماده است [۲۳].

در ادامه روش مغناطیس‌سنجی ارتعاشی نمونه (VSM) برای بررسی خاصیت مغناطیسی نانوذرات، چارچوب فلز-آلی مغناطیسی و MPC به کار گرفته شد. نتایج نشان داد که همه مواد ساخته شده دارای خاصیت ابرپارامغناطیس<sup>۱</sup> هستند؛ زیرا در عدم حضور میدان مغناطیسی، مغناطیس اشباع صفر است (شکل (۳)). از قسمت مسطح هر منحنی میزان مغناطیس اشباع تعیین شد، می‌توان گفت این مشخصه هرچه بزرگ‌تر باشد، جاذب سنتز شده را با آهن‌ربای ضعیف‌تری می‌توان جداسازی کرد.

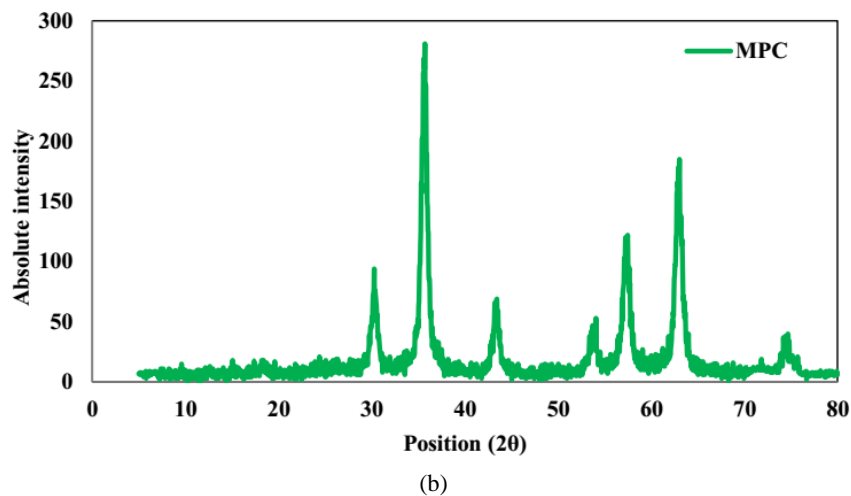
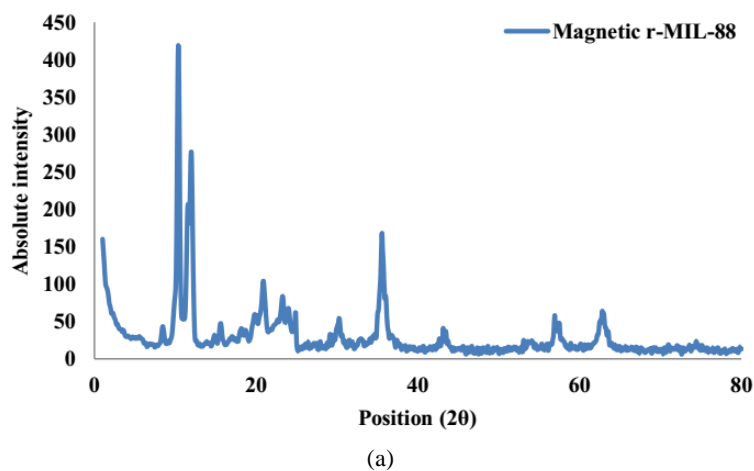
مغناطیس اشباع به دست آمده برای نانوذرات مغناطیسی، r-MIL-88(Fe) چارچوب فلز-آلی مغناطیسی و MPC به ترتیب برابر با ۶۱، ۳۲ و  $46 \text{ emu g}^{-1}$  به دست آمد. اعداد به دست آمده مغناطیس اشباع بالایی محسوب می‌شود و قابلیت بالای این نانوجاذب‌ها را به منظور کاربرد در روش‌های آماده‌سازی نمونه

1. Superparamagnetic





شکل ۳. منحنی VSM نانوذرات مغناطیسی، چارچوب فلز-آلی مغناطیسی و کربن مغناطیسی.  
 Figure 3. The VSM curves of magnetite, magnetic r-MIL-88A, and MPC.



شکل ۴. الگوی پراش پرتو ایکس (a) r-MIL-88 مغناطیسی و (b) کربن مغناطیسی.  
 Figure 1. The XRD patterns of the (a) r-MIL-88A, and (b) MPC.

کربنی و مساحت سطح بالای این جاذب است. ساختار کربن متخلخل از راه برهمکنش‌های انباشتگی  $\pi-\pi$  با آنالیت‌های مورد نظر، استخراج این ترکیبات را که خاصیت چربی‌دوستی دارند، تقویت می‌کند [۲۳].

### ۲-۲-۳ اثر نوع حلال شویش و زمان شویش

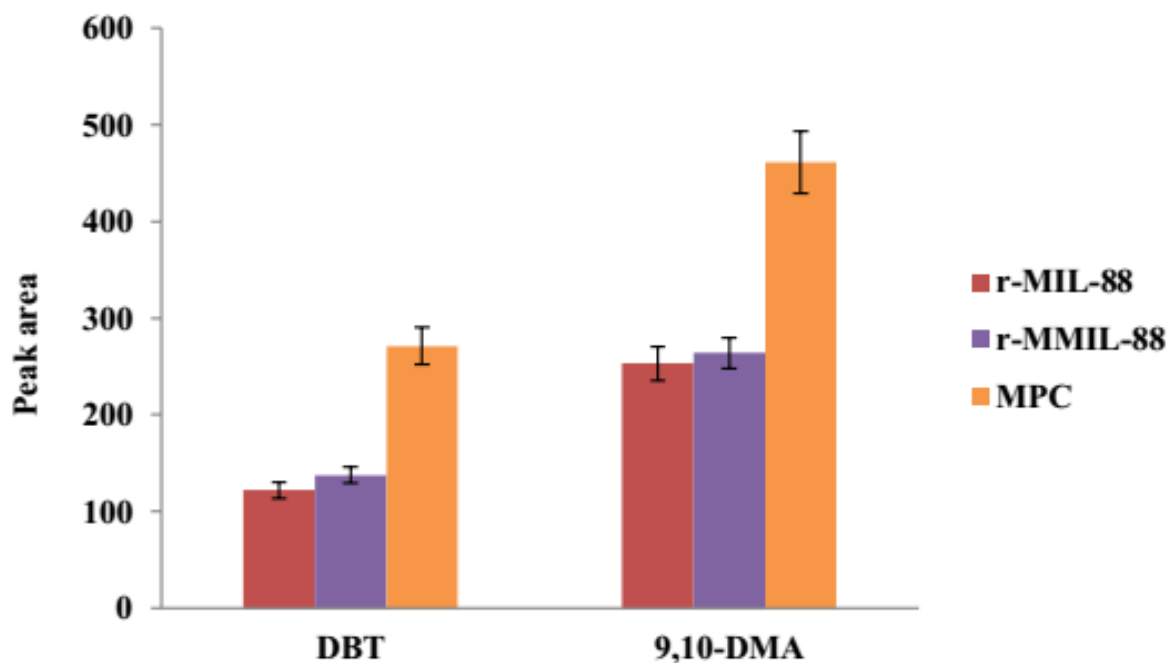
بدین منظور اثر چهار حلال واجذبی شامل متانول، اتانول، ۲- پروپانول و استونیتریل بررسی شد. از بین حلال‌های بررسی‌شده، استونیتریل بالاترین بازده استخراجی را نشان داد (شکل (۶)). دلیل این امر خاصیت چربی‌دوستی بالا و به‌عبارت دیگر قطبیت کم استونیتریل است که منجر می‌شود با ترکیبات غیرقطبی و چربی‌دوست نظیر هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای آروماتیک برهمکنش بالاتری داشته‌باشد و در نتیجه حلالیت ترکیبات مورد نظر در این حلال بیشتر است [۲۳].

### ۲-۳ بهینه‌سازی مشخصه‌های مؤثر بر استخراج

اثر شاخص‌های مختلف بر کارایی استخراج، نظیر نوع جاذب، مقدار جاذب، زمان جذب، حجم نمونه، نوع و حجم حلال شویش و غلظت نمک در محلول نمونه، بررسی شد. از بین این ۷ مشخصه ابتدا اثر نوع جاذب، نوع حلال شویش و اثر غلظت نمک در محلول نمونه به‌روش یک متغیر در زمان<sup>۱</sup> بررسی شد و سپس اثر ۴ شاخص باقی‌مانده باروش بهینه‌سازی چندمتغیری<sup>۲</sup> بررسی و بهینه شد.

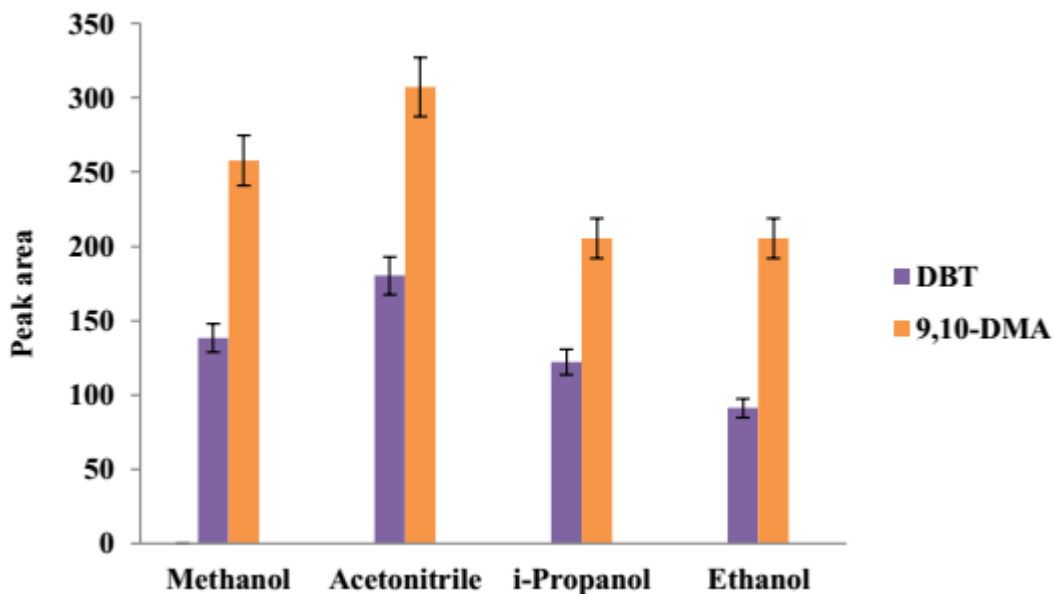
### ۲-۳-۱ اثر نوع جاذب

بدین منظور کارایی  $r\text{-MIL-88}$ ،  $t\text{-MIL-88}$  مغناطیسی ( $r\text{-MMIL-88}$ ) و کربن مغناطیسی برای استخراج دی‌بنزوتیوفن (DBT) و ۹ و ۱۰-دی‌متیل آنتراسن (9,10-DMA) به‌عنوان آنالیت‌های مدل بررسی شد. براساس شکل (۵) بالاترین کارایی استخراج مربوط به کربن مغناطیسی است. دلیل این امر اسکلت



شکل ۵. بررسی اثر نوع جاذب بر کارایی استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک.

Figure 5. The effect of adsorbent type on the extraction efficiency of PAHs.

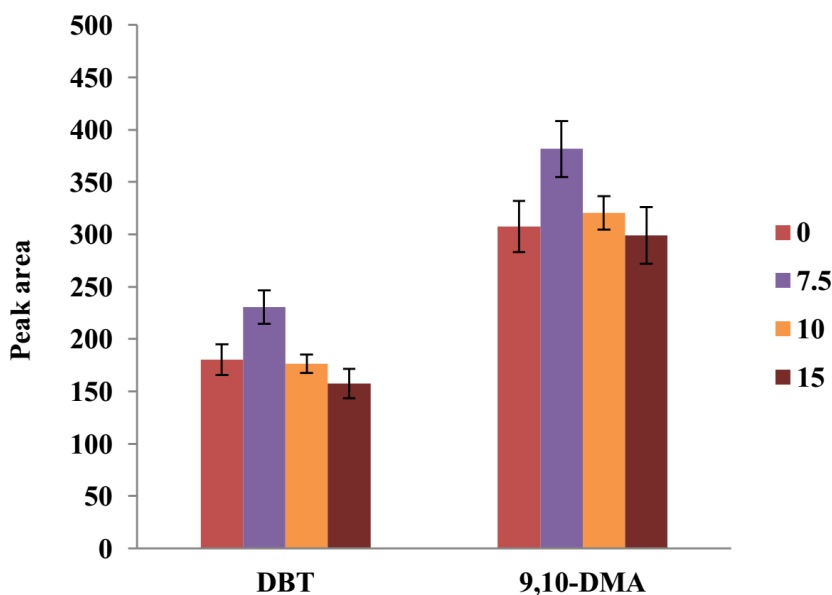


شکل ۶. بررسی اثر نوع حلال شویش بر کارایی استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک.

Figure 6. The effect of eluent type on the extraction efficiency of PAHs.

هیدروکربن‌های آروماتیک در نمونه شده، از راه پدیدهٔ salting-out باعث افزایش میزان استخراج می‌شود [۲۱-۲۳]. در غلظت‌های بالاتر از ۷/۵ درصد، گرانروی محلول افزایش می‌یابد و سرعت انتقال جرم آنالیت به نانوجاذب دشوارتر و بازده استخراج کم‌تر می‌شود.

۳-۲-۳ اثر غلظت نمک سدیم کلرید افزوده شده به محلول نمونه اثر افزودن نمک سدیم کلرید به محلول در گسترهٔ صفر تا ۱۵٪ (وزنی/حجمی) بررسی شد. نتایج نشان داد (شکل (۷))، که استخراج آنالیت‌های مورد نظر با افزایش غلظت نمک تا ۷/۵ درصد افزایش می‌یابد. افزودن نمک به نمونهٔ آبی سبب کاهش حلالیت



شکل ۷. اثر افزایش نمک بر کارایی استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک.

Figure 7. The effect of the salt addition on the extraction efficiency of PAHs.

### ۳-۲-۴ بهینه‌سازی چندمتغیری

در ادامه، روش طراحی آزمایش برای دستیابی به میزان بهینه مشخصه‌های باقی‌مانده به کار گرفته شد تا از یک سو برهم‌کنش احتمالی بین شاخص‌های مؤثر را ارزیابی و از دیگر سو، مقداری با صحت بالا برای هر یک شاخص ارائه کند. هم‌چنین این منجر به صرفه‌جویی در وقت و هزینه آزمایش‌ها می‌شود. بدین منظور از نرم‌افزار دیزاین-اکسپرت<sup>۱</sup> 7.0.0 (نسخه‌ی آزمایشی<sup>۲</sup>) استفاده شد. بر این اساس، روش CCD و تابع انتخاب شرایط مطلوب (DF)<sup>۳</sup> برای ارزیابی اثر شاخص‌های حجم نمونه، زمان جذب، مقدار جاذب و حجم حلال شویش بر فرایند استخراج استفاده شد. سطوح شاخص‌ها براساس مطالعات پیشین و آزمایش‌های انجام‌شده، انتخاب شد. براساس رابطه ذکر شده در بخش قبلی تعداد ۳۰ آزمایش (با احتساب ۴ متغیر و ۶ تکرار در نقطه مرکزی) طراحی شد که گستره مربوط به هر مشخصه در جدول (۱) ارائه شده‌است. برای نیل به بهترین شرایط بهینه به‌عنوان تابع هدف<sup>۴</sup>، میانگین هندسی پاسخ‌ها در هر آزمایش بیشینه شد. ابتدا پاسخ هر یک از آنالیت‌ها نرمال شد. بدین منظور برای هر آنالیت، تمامی پاسخ‌ها بر بزرگ‌ترین پاسخ تقسیم شد تا مقادیری بین ۰ و ۱ به دست آید. سپس پاسخ‌های نرمال شده برای هر دو ترکیب در یک آزمایش با یکدیگر ترکیب شدند و بدین ترتیب برای هر آزمایش یک عدد (میانگین هندسی) به دست آمد. در نهایت میانگین‌های هندسی به توان مقادیر ورودی<sup>۵</sup>

برای دستیابی به بهترین شرایط و ارزیابی اثرات بین مشخصه‌ها به کار برده شد. بر اساس نتایج، مدل درجه دو<sup>۶</sup> ( $p < 0.05$ )، مدل پیشنهادی است. بر این اساس، هر چه میزان F بزرگ‌تر و یا p کوچک‌تر باشد، دستیابی به نتایج براساس تصادف و نویز، کمتر محتمل خواهد بود. این مقدار برای مدل پیشنهادی ۲۳/۵۷ به دست آمد، که به‌طور چشم‌گیری بیش‌تر از سایر مدل‌هاست [۲۱].  
 باتوجه به آنالیز واریانس مقدار  $F^7$  مدل برابر با ۱۳/۹۵ بود که نشان‌دهنده معنی‌دار<sup>۸</sup> بودن مدل پیشنهادی است و تنها ۰/۰۱٪ احتمال وجود دارد که این مقدار ناشی از نویز<sup>۹</sup> باشد [۲۱-۲۳]. هم‌چنین در این جدول مقادیر " $p\text{-value Prob} > F$ " کمتر از ۰/۰۵ نشان‌دهنده جملات مهم مدل پیشنهادی هستند. از این رو، هر چهار متغیر ذکر شده اثر قابل توجهی بر بازده استخراج دارند و در این بین بالاترین اثر مربوط به مقدار جاذب است. افزون بر این، میزان عدم تطبیق (LOF)<sup>۱۰</sup> به‌عنوان معیاری از تصادفی بودن مدل به دلیل نویز، معنی‌دار نبود که نشان می‌دهد نتایج مدل منطقی هستند. در شکل (۸) پاسخ سطح‌های تخمینی نشان داده شده‌است که به‌منظور تعیین میزان بهینه هر متغیر و بررسی وجود برهم‌کنش‌های دو متغیری به کار می‌رود؛ درحالی‌که شاخص سوم در مقدار مرکزی ثابت شده‌است.

جدول ۱. سطوح کمینه، میانی و بیشینه برای طراحی آزمایش CCD.

Table 1. Minimum, middle and maximum levels for CCD assay.

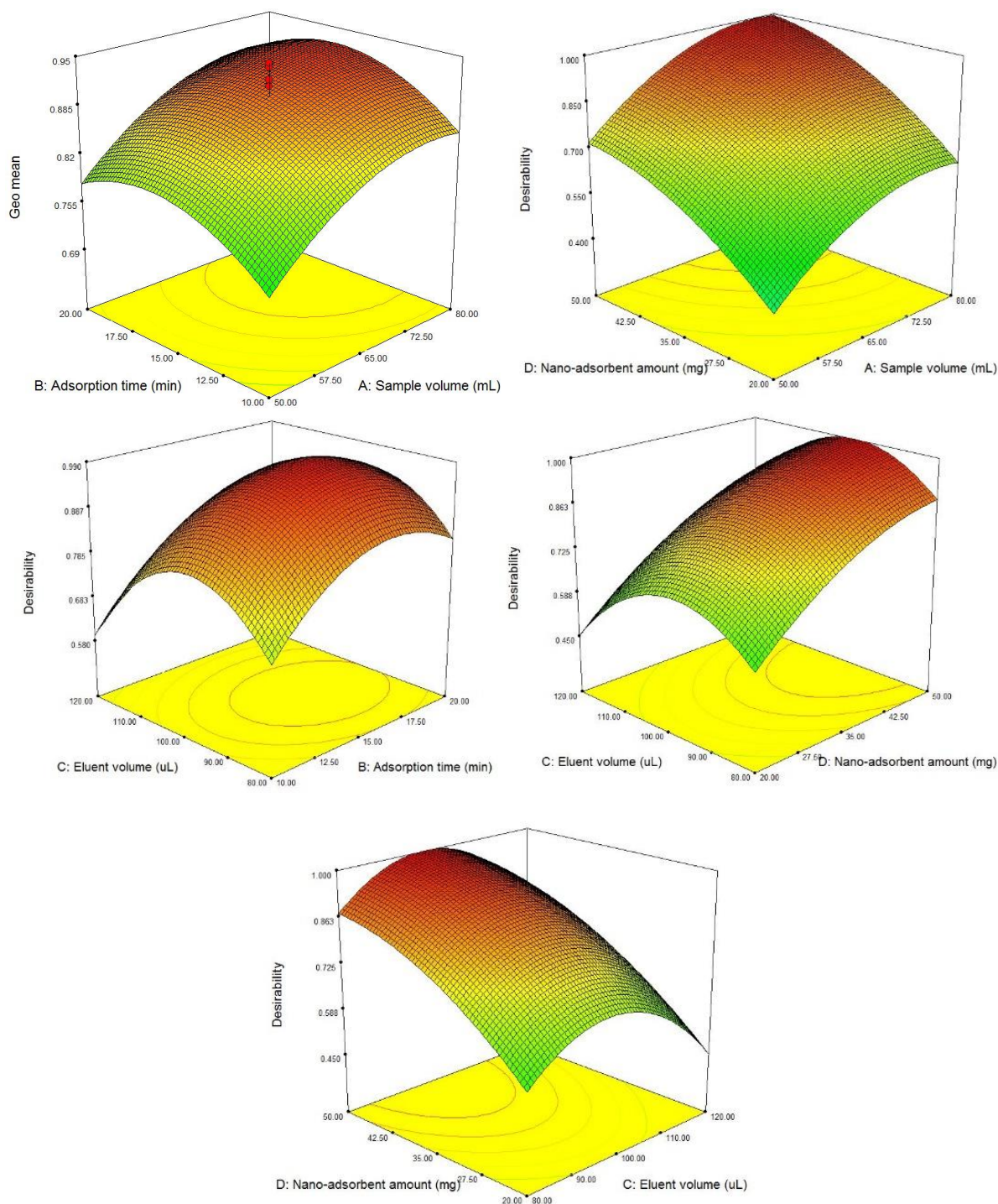
	Level			Star points ( $\alpha = 2$ )	
	Lower	Central	Upper	- $\alpha$	+ $\alpha$
A: Sample volume (mL)	50	65	80	35	95
B: Adsorption time (min)	10	15	20	5	25
C: Eluent volume ( $\mu$ L)	90	100	110	80	120
D: MPC amount (mg)	20	35	50	5	65

1. Design-Expert  
 5. Input Value  
 9. Noise

2. Trial Version  
 6. Quadratic  
 10. Lack of Fit

3. Desirability function  
 7. F-value

4. Objective Function  
 8. Significant



شکل ۸. نمودارهای پاسخ سطح تخمینی به دست آمده از طراحی آزمایش.

Figure 8. Estimated response surface plots obtained from the experimental design.

آهن ربای دائمی از محیط استخراج جدا می شوند، لذا در این حالت، زمان استخراج کوتاه تر می شود و نیاز به مراحل وقت گیر سانتریفیوژ و یا صاف کردن نیست. همچنین به دلیل سطح بالا، میزان کمتری از

همان گونه که در شکل (۸) نشان داده شده، افزایش هر چهار شاخص تا میزان بهینه بر استخراج اثر مثبت دارد. همان گونه که در بخش قبل ذکر شد نانوجاذب های مغناطیسی به آسانی و با به کارگیری یک

روابط ذکر شده در بخش اول استفاده شد. اعداد به دست آمده برای شاخص افزایشی، نشان می‌دهد که روش ذکر شده توانایی بالایی در تعیین مقادیر جزئی آنالیت‌های هدف دارد. حدود تشخیص روش با استخراج آنالیت‌ها از محلول‌های با غلظت‌های کمتر از ۰/۱ میکروگرم بر لیتر و براساس سیگنال به نویز برابر با ۳ ارزیابی و حساب شد و مقادیر بسیار مناسبی به دست آمد.

### ۳-۶ تعیین میزان هیدروکربن‌های آروماتیک در نمونه‌های محیط زیستی

برای بررسی کاربردپذیری روش پیشنهادی، میزان هیدروکربن‌های آروماتیک در نمونه‌های آب دریای خزر، خلیج فارس و آب چاه انجام شد. آماده‌سازی هر یک از نمونه‌ها مطابق با بخش تجربی انجام شد. تحت شرایط بهینه بر روی نمونه‌ها استخراج انجام و مقدار هر گونه با دستگاه HPLC-UV و با استفاده از منحنی کالیبراسیون استخراجی اندازه‌گیری شد. دقت روش با انجام استخراج با سه تکرار برای هر نمونه و محاسبه مقادیر RSD حساب شد. نتایج مربوط به تجزیه نمونه‌های حقیقی در جدول (۴) 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.

جاذب نسبت به جاذب‌های مرسوم نیاز است. نانوجاذب‌ها مساحت سطح به حجم بالاتر و مسیر نفوذ کوتاه‌تری نسبت به جاذب‌های مرسوم دارند؛ لذا منجر به زمان‌های کوتاه‌تر جذب و واجذب می‌شوند که این موضوع به خوبی در شکل (۸) نشان داده شده است [۲۱]. یافتن کمترین حجم لازم از حلال واجذب (شویش) برای رسیدن به شاخص‌های تغلیظ بالا بسیار مهم است. با توجه به نتایج (شکل (۸)) مقدار بهینه حجم شوینده ۱۰۰ میکرولیتر است. در حجم‌های کمتر از مقدار بهینه شوینده، با شویش ناکافی آنالیت‌ها از سطح جاذب روبرو هستیم و در حجم‌های بیشتر، به دلیل اثر رقت، کاهش سیگنال رخ می‌دهد [۲۱-۲۳]. در نهایت مقادیر بهینه به دست آمده برای مشخصه‌های مؤثر در جدول (۲) خلاصه شده است.

### ۳-۵ ارقام شایستگی روش

برای معتبرسازی<sup>۱</sup> روش، مشخصه‌های تجزیه‌ای آن شامل دقت (RSD%)، گستره خطی، شاخص افزایشی (EF)، حد تشخیص و درصد بازیابی<sup>۲</sup> بررسی شدند که نتایج حاصل در جدول (۳) و توضیحات آن در ادامه آمده است. به منظور تعیین شاخص افزایشی، درصد بازیابی، درصد بازیابی نسبی و انحراف استاندارد نسبی از

جدول ۲. مقادیر بهینه به دست آمده از طراحی CCD.

Table 2. Optimum values obtained from the CCD design.

Factor	Eluent volume ( $\mu\text{L}$ )	Adsorbent amount (mg)	Adsorption time (min)	Sample volume (mL)
Optimum value	100	45	18	76

جدول ۳. ارقام شایستگی روش پیشنهادی.

Table 3. Figures of merit of the proposed method.

Analyte	LOD	LOQ	Linear range	R <sup>2</sup>	EF <sup>a</sup>	ER (%) <sup>b</sup>	RSD (%) <sup>c</sup> (within day)	RSD (%) <sup>c</sup> (between day)
DBT	0.1	0.4	0.4-500	0.9954	301	39.6	7.8	12.5
9,10-DMA	0.05	0.25	0.25-500	0.9946	393	51.7	6.9	10.6

<sup>a</sup> Enhancement factor.

<sup>b</sup> Extraction recovery.

<sup>c</sup> Relative standard deviations (n = 5 samples for within day and n = 3 days for between day) were obtained at  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  of the analytes.

All concentrations are based on  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

1. Validation

2. Recovery Percentage

جدول ۴. تعیین میزان هیدروکربن‌های آروماتیک در نمونه‌های حقیقی مختلف.

Table 4. Determination of PAHs in different real samples.

Sample	Analyte	Initial value	Added	Found, RSD (n=3)	RR <sup>a</sup> (%)
Well water	DBT	ND <sup>b</sup>	10.0	9.5, 9.5	95
	9,10-DMA	ND	10.0	9.8, 8.2	98
Caspian Sea	DBT	ND <sup>b</sup>	10.0	10.3, 6.7	103
	9,10-DMA	4.0	10.0	14.5, 10.6	105
Persian Gulf	DBT	ND	10.0	9.4, 7.0	94
	9,10-DMA	5.8	10.0	15.5, 9.9	97

All concentrations are based on  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

<sup>a</sup> Relative recovery

### ۳-۷ مقایسه کارایی روش

پژوهش‌های انجام‌شده در سال‌های گذشته را نشان می‌دهد. باتوجه‌به داده‌های موجود در این جدول پیداست که دقت و حدود تشخیص به‌دست‌آمده در روش حاضر در بیشتر موارد بهتر یا قابل مقایسه با روش‌های گزارش شده‌است.

روش حاضر دارای حدود تشخیص پایین، زمان استخراج کم و محدوده خطی وسیع در مقایسه با روش‌های گزارش شده‌است. داده‌های موجود در جدول (۵)، مقایسه‌ای بین پژوهش حاضر و

جدول ۵. مقایسه پژوهش حاضر و پژوهش‌های انجام‌شده در اندازه‌گیری هیدروکربن‌های آروماتیک.

Table 5. Comparison of the current research and the previously reported research for the determination of PAHs.

Analytes	Method	Sample	DLR	LOD	LO Q	RSD (%)	Extraction time (min)	Ref.
BT, DBT	SPE- GC-FID <sup>a</sup>	Soil	3.8-30.2 <sup>c</sup>	0.34-0.71 <sup>c</sup>	-	< 7.4	-	[24]
9,10-DMA BAA	SPME <sup>b</sup> -GC-FID	Sea water	1.0-100	0.2-0.32	1.0	$7.2 \leq$	20	[25]
9,10-DMA BAA	SPME-GC-FID	Sea water	0.4-600	0.05-0.12	0.17-0.4	$6.8 \leq$	60	[26]
BT, DBT, 9,10-DMA BAA	D- $\mu$ -SPE-HPLC-DAD	Sea water	0.25-500	0.06-0.18	0.25-0.5	$7.0 \leq$	15	[27]
DBT, 9,10-DMA	MSPE-HPLC-UV	Well and Sea water	0.25-500	0.05-0.1	0.25-0.4	$7.8 \leq$	18	This work

<sup>a</sup> Gas chromatography-flame ionization detector.

<sup>b</sup> Solid phase microextraction

<sup>c</sup>  $\text{mg kg}^{-1}$ .

All concentrations are based on  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

- [5] Qin, Z. (2010). Thin film microextraction. PhD Thesis, University of Waterloo, Ontario, Canada.
- [6] Berrueta, L.A., Gallo, B., & Vicente, F. (1995). A Review of Solid Phase Extraction: Basic Principles and New Developments. *Chromatographia*, 40: 474-483.
- [7] Wierucka, M., & Biziuk, M. (2014). Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 59: 50-58.
- [8] Kraševc, I., & Prosen, H. (2018). Solid-Phase Extraction of Polar Benzotriazoles as Environmental Pollutants: A Review. *Molecules*, 23: 2501-2515.
- [9] Poole, C. F., (2003). New trends in solid-phase extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22: 362-373.
- [10] Herrero-Latorre, C., Barciela-García, J., García-Martín, S., Peña-Crecente, R. M., & Otárola-Jiménez, J., (2015). Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: A review. *Analytica Chimica Acta*, 892: 10-26.
- [11] Shi, Y., Zhang, J., He, J., Liu, D., Meng, X., Huang, T., & He, H. (2019). A method of detecting two tumor markers (p-hydroxybenzoic acid and p-cresol) in human urine using a porous magnetic  $\beta$ -cyclodextrine polymer as solid phase extractant, an alternative for early gastric cancer diagnosis. *Talanta*, 191: 133-140.
- [12] Bagheri, A.R., Arabi, M., Ghaedi, M., Ostovan, A., Wang, X., Li, J., & Chen, L. (2019). Dummy molecularly imprinted polymers based on a green synthesis strategy for magnetic solid-phase extraction of acrylamide in food samples. *Talanta*, 195: 390-400.
- [13] Taghavi, R., Rostamnia, S., Farajzadeh, M., Karimi-Maleh, H., Wang, J., Kim, D., Jang, H.W., Luque, R., Varma, R. S., & Shokouhimehr, M. (2022). Magnetite Metal-Organic Frameworks: Applications in Environmental Remediation of Heavy Metals, Organic Contaminants, and Other Pollutants. *Inorganic Chemistry*. 61: 15747-15783.
- [14] Narimani-Sabegh, S., & Noroozian, E. (2019). Magnetic solid-phase extraction with copper ferrite nanoparticles for the separation and preconcentration of ultra-trace amounts of tellurium (IV) ion in aqueous samples. *Journal of Iranian Chemical Society*, 16: 73-81.
- [15] Lu, A. H., Li, W. C., Matoussevitch, N., Spliethoff, B., Bönnemann, H., & Schüth, F. (2005). Highly stable carbon-protected cobalt nanoparticles and graphite shells. *Chemical Communications*, 1: 98-100.

#### ۴. نتیجه گیری

در این تحقیق، اندازه گیری و تعیین میزان هیدروکربن های چندحلقه ای آروماتیک در نمونه های مختلف شامل آب چاه، آب دریای خزر و آب خلیج فارس با استفاده از روش استخراج فاز جامد مغناطیسی بر پایه استفاده از نانوجاذب کربن متخلخل مغناطیسی مشتق شده از پیرولیز r-MIL-88 مغناطیسی انجام گرفت. جاذب سنتز شده با روش های مختلف شامل FT-IR, XRD, VSM و TEM شناسایی شد، سپس روش طراحی مختلط مرکزی (CCD) به منظور شناسایی و بهینه سازی مشخصه های مؤثر بر استخراج ترکیبات ذکر شده، استفاده شد. تحت شرایط بهینه، حد تشخیص ها و محدوده خطی منحنی کالیبراسیون به ترتیب در محدوده ۰/۰۵-۰/۱ و ۰/۲۵-۵۰۰ میکروگرم بر لیتر به دست آمد که بسیار مناسب است. انحراف استاندارد نسبی روش به عنوان معیاری از دقت کمتر از ۷/۹ درصد برای یک روز کاری و ۱۲/۵ درصد برای چند روز کاری به دست آمد و نشان دهنده تکرارپذیری مناسب روش پیشنهادی است. نتایج حاصل از آزمایش های انجام شده نشان داد که این روش می تواند با موفقیت برای استخراج و پیش تغلیظ ترکیبات مورد نظر از نمونه های حقیقی استفاده شود.

#### مراجع

- [1] Chisvert, A., Cárdenas, S., & Lucena, R. (2019). Dispersive micro-solid phase extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 112: 226-233.
- [2] Wei, C., Han, Y., Bandowe, B. A. M., Cao, J., Huang, R. J., Ni, H., Tian, J., & Wilcke, W. (2015). Occurrence, gas/particle partitioning and carcinogenic risk of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen and nitrogen containing derivatives in Xi'an, central China. *Science of the Total environment*, 505: 814-822.
- [3] Stefanova, M., Marinov, S. P., Mastral, A. M., Callén, M. S., & Garcí, T. (2002). Emission of oxygen, Sulphur and nitrogen containing heterocyclic polyaromatic compounds from lignite combustion. *Fuel Process Technology*, 77-78: 89-94.
- [4] Rocío-Bautista, P., González-Hernández, P., Pino, V., Pasán, J., & Afonso, A. M. (2017). Metal-organic frameworks as novel sorbents in dispersive-based microextraction approaches. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 90: 114-134



- [16] Behbahani, M., Najafi, M., Amini, M. M., Sadeghi, O., Bagheri, A., & Salarian, M. (2013). Dithizone-modified nanoporous fructose as a novel sorbent for solid-phase extraction of ultra-trace levels of heavy metals. *Microchimica Acta*, 180: 911-920.
- [17] Behbahani, M., Abolhasani, J., Amini, M. M., Sadeghi, O., Omidi, F., Bagheri, A., & Salarian, M. (2015). Application of mercapto ordered carbohydrate-derived porous carbons for trace detection of cadmium and copper ions in agricultural products. *Food Chemistry*, 173: 1207-1212.
- [18] Behbahani, M., Najafi, F., Amini, M.M., Sadeghi, O., Bagheri, A., & Hassanlou, P. G. (2014). Solid phase extraction using nanoporous MCM-41 modified with 3,4-dihydroxybenzaldehyde for simultaneous preconcentration and removal of gold (III), palladium (II), copper (II) and silver (I). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20: 2248-2255.
- [19] 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 Additives & Contaminants: Part A*, 31: 1196-204.
- [20] Wang, L., Zhang, Y., Li, X., Xie, Y., He, J., Yu, J., & Song, Y. (2015). The MIL-88A-derived Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-carbon hierarchical nanocomposites for electrochemical sensing. *Scientific Reports*, 5: 1-2.
- [21] Jalilian, N., Ebrahimzadeh, H., & Asgharinezhad, A. A. (2018). Determination of acidic, basic and amphoteric drugs in biological fluids and wastewater after their simultaneous dispersive micro-solid phase extraction using multiwalled carbon nanotubes/magnetite nanoparticles@poly(2-aminopyrimidine) composite. *Microchemical Journal*, 143: 337-349.
- [22] 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@polypyrrole-polyaniline. *RSC Advances*, 12: 19108-19114.
- [23] Asgharinezhad, & A. A., Ebrahimzadeh, H. (2020). A novel polymer coated magnetic porous carbon nanocomposite derived from a metal-organic framework for multi-target environmental pollutants preconcentration. *Journal of Chromatography A*, 1634: 461664-461673.
- [24] Mehdinia, A., Mohammadi, A. A., Davarani, S. S. H., & Banitaba, M. H. (2011). Application of self-assembled monolayers in the preparation of solid-phase microextraction coatings. *Chromatographia*, 74: 421-427.
- [25] Meyer, S., Cartellieri, S., & Steinhart, H. (1999). Simultaneous determination of PAHs, hetero-PAHs (N, S, O), and their degradation products in creosote-contaminated soils. Method development, validation, and application to hazardous waste sites. *Analytical Chemistry*, 71: 4023-4029.
- [26] Banitaba, M.H., Davarani, S. S. H., & Movahed, S. K. (2014). Comparison of direct, headspace and headspace cold fiber modes in solid phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons by a new coating based on poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/graphene oxide composite. *Journal of Chromatography A*, 1325: 23-30.
- [27] Asgharinezhad, A. A., & Ebrahimzadeh, H. (2021). Magnetic porous carbon nanocomposite derived from cobalt based-metal-organic framework for extraction and determination of homo and hetero-polycyclic aromatic hydrocarbons. *Talanta*, 233: 122526-122532.