

طراحی و ساخت میکرواستخراج فاز جامد بر پایه نانوکامپوزیت اکسید روی- پلی آنیلین به منظور استخراج دی اکسان

رضا علی زاده^{۱*}، حسن اسماعیلی^۲ و مجتبی هادی بیداخویدی^۱

۱- استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران
۲- کارشناس ارشد شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

دریافت: فروردین ۱۳۹۵، بازنگری: مرداد ۱۳۹۵، پذیرش: مهر ۱۳۹۵

چکیده: امروزه بسیاری از حلال‌های آلی و آلاینده‌ها از جمله دی‌اکسان که در غذا و آب‌های آشامیدنی نفوذ کرده‌اند، باعث ایجاد جهش‌های ژنتیکی و بیماری‌های سخت مانند سرطان می‌شوند. میکرو استخراج فاز جامد به‌عنوان یک فناوری جدید برای جداسازی آلاینده‌ها معرفی شده‌اند. در این پژوهش، ابتدا نانو صفحه‌های اکسید روی با روش آب گرمایی بر روی فیبر سیلیکای ذوب شده سنتز، سپس با استفاده از روش تبخیری، پلی آنیلین بر روی نانو صفحه‌ها جذب شده‌اند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که اندازه نانو کامپوزیت مذکور بین ۲۱٫۵ تا ۳۷٫۶ نانومتر است. صفحه نانو کامپوزیت روی اکسید- پلی آنیلین به‌عنوان یک پوشش جدید برای استخراج دی‌اکسان در میکرو استخراج فاز جامد استفاده شده است. بهینه‌سازی عامل‌های استخراج به‌وسیله طراحی آزمایش و با کروماتوگرافی گازی انجام گرفت که در نهایت دمای استخراج ۹۰ درجه سانتی‌گراد، زمان استخراج ۵۰ دقیقه، مقدار نمک ۱۵ درصد و زمان واجذب ۲۰ دقیقه به دست آمد. گستره خطی روش، تحت شرایط بهینه در گستره غلظتی ۵ تا ۱۰۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر بود. نتایج نشان داد که این روش دارای حد تشخیص ۰٫۵ نانوگرم بر میلی‌لیتر و درصد انحراف استاندارد نسبی ۱۳ درصد (۴ تکرار) و بازیابی نسبی در غلظت‌های ۴۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر، ۹۷ تا ۱۰۱ درصد است.

واژه‌های کلیدی: میکرو استخراج فاز جامد، نانو کامپوزیت، پلی آنیلین، نانو صفحه روی اکسید، دی‌اکسان

مقدمه

استفاده گسترده‌ای در صنعت دارد. دی اکسان به‌عنوان حلال در رنگ، چسب، گریس، رنگ مو، واکس، کاغذ، پنبه و نساجی و ... به‌کار می‌رود. همچنین دی‌اکسان به‌عنوان ناخالصی و محصول فرعی در مواد شوینده و لوازم بهداشتی و آرایشی و ... تولید می‌شود [۱ و ۲].

آب شرب به‌عنوان بزرگ‌ترین منابع دی‌اکسان شناخته می‌شود که در آن دی‌اکسان به‌عنوان یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های مضر در مقادیر کم وجود دارد. نشت، دفن، و

آلاینده‌های محیط‌زیست که در اثر فعالیت کارخانه‌های صنعتی، پساب‌ها، فاضلاب‌ها و غیره ایجاد می‌شوند باعث مرگ و بیماری‌های گوناگون از جمله انواع سرطان‌ها برای موجودات زنده می‌شوند. از این‌رو، استخراج، پیش‌تخلیظ و جداسازی مقادیر بسیار کم آلاینده‌ها در نمونه‌های واقعی بسیار مهم و ضروری است. دی‌اکسان اتری بی‌رنگ است که یک ماده شیمیایی صنعتی مصنوعی و قابل اشتعال است، به‌طور کامل در آب حل می‌شود و

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

نمک روی کلرید با درصد خلوص ۹۸ درصد، محلول آمونیاک با درصد خلوص ۲۵ درصد، محلول هیدروکلریک اسید با درصد خلوص ۲۵ درصد، سدیم کلرید با درصد خلوص ۹۹٫۵ درصد، دی‌اکسان با درصد خلوص ۹۸٫۵ درصد، ایزو بوتیل الکل با درصد خلوص ۹۹ درصد و اتانول با درصد خلوص ۹۹ درصد از شرکت سیگما-آلدریج (آلمان، مونیخ) تهیه شدند. همچنین آنیلین، با درصد خلوص ۹۹٫۵ درصد تهیه شده از شرکت مرک آلمان که قبل از مصرف دو بار تقطیر و در ظرف شیشه‌ای تیره در یخچال نگهداری می‌شود.

از دستگاه کروماتوگرافی گازی ساخت شرکت تیف گستر آزما با مدل TG 2552 و مجهز به ستون DB_۱ با طول ۳۰ متر و قطر ۰٫۳۲ میلی‌متر، آشکارساز یونش شعله‌ای^۱، سرنگ ویژه کروماتوگرافی گازی ساخت کمپانی هامیلتون^۲ با حجم یک میکرولیتر استفاده شد. دمای ستون کروماتوگرافی از ۸۰ °C آغاز شده و با سرعت ۱۰ °C/min به دمای ۲۰۰ °C رسید. دمای محل تزریق ۲۵۰ °C انتخاب شد. همزن مغناطیسی مدل MR 3001K ساخت شرکت هیدولف^۳ (آلمان) و ترازوی ۰٫۰۰۰۱ ± گرم مدل CP 124 S ساخت شرکت سارتوریوس^۵ (آلمان) استفاده شد.

ساخت فیبرهای میکرو استخراج فاز جامد با پوشش کامپوزیت نانو صفحه روی اکسید - پلی آنیلین

روش آماده‌سازی فیبرهای نوری

فیبرهای نوری با پوشش پلی ایمیدی از جنس سیلیکای ذوب شده به‌عنوان یک بستر مناسب برای رشد نانو صفحه‌های اکسیدهای فلزی مورد استفاده قرار گرفت. این پوشش پلی ایمیدی باعث انعطاف‌پذیری خوب و مقاوم بودن در مقابل شکستن در حین استفاده از این فیبرها شده است.

با توجه به این که پوشش پلی ایمیدی نمی‌تواند به‌عنوان یک بستر مناسب برای هسته‌زایی نانو صفحه‌های فلزی استفاده شود.

انهدام فراورده‌های حاوی دی‌اکسان و تخلیه فاضلاب‌های صنعتی عامل انتشار دی‌اکسان به آب‌و‌خاک است. دی‌اکسان به‌عنوان یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های موجود در آب سال‌هاست که به‌عنوان عامل سرطان‌زا برای انسان شناخته شده است. به‌منظور اندازه‌گیری آلاینده یاد شده، لازم است روشی را برگزید که از لحاظ زمانی، هزینه، سهولت استفاده، عدم آلودگی، حساسیت و غیره نسبت به روش‌های دیگر برتری داشته باشد [۳]. میکرو استخراج فاز جامد به‌عنوان یک روش با قابلیت‌های مذکور برای نخستین بار در اواخر سال ۱۹۸۹ معرفی شد [۴]. پوشش‌های فاز جاذب متفاوت و با روش‌های متفاوتی تهیه می‌شوند. پوشش‌هایی مانند پوشش پلی اکریلات [۵]، پوشش‌های ترکیبی [۵ و ۶]، پلی دی متیل سیلوکسان [۷]، مایعات یونی و نافیون‌ها [۸ و ۹]، مایعات یونی بسپاری [۱۰]، بسپارهای قالب مولکولی [۱۱ و ۱۲]، نانومواد کربنی [۱۳]، بسپارهای رسانا [۱۴]، اکسیدهای فلزی [۱۵ و ۱۶] و نانوکامپوزیت‌هایی مانند نانوکامپوزیت پلی پیرول-مونت‌موریلونیت [۱۷]، پلی آنیلین-کربن چند جداره [۱۸]، آنیلین-سیلیکا [۱۹]، سیلیکای منظم شش‌وجهی-پلی تیوفن [۲۰]، پلی پیرول-کربن [۲۱]، پلی پیرول-گرافن [۲۲]، آرایه نانو میله روی اکسید - پلی دی متیل سیلوکسان [۲۳] و نانوکامپوزیت اکتا دیسیل تری متوکسی سیلان عامل دار شده با نانو میله روی اکسید [۲۴] به‌عنوان فاز ساکن در میکرو استخراج فاز جامد به‌کاربرده شده‌اند. هرچند این پوشش‌ها بازده استخراج و حد تشخیص را بهبود بخشیده‌اند ولی با این حال به علت ساختار و ویژگی‌های اجزای تشکیل‌دهنده آن‌ها، دارای مساحت سطح کم و پایداری دمایی پایین هستند که منجر به حد تشخیص‌های بالا برای استخراج و اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم ترکیبات شیمیایی در محیط‌های پیچیده شده‌اند.

در این پژوهش، نخست با استفاده از روش آب گرمایی نانو صفحه روی اکسید بر روی فیبر سیلیکای ذوب شده سنتز، سپس پلی آنیلین با روش تبخیری بر روی نانو صفحه روی اکسید تشکیل شده است.

1. Nafion 2. Flame ionization detector (FID) 3. Hamilton 4. Heidolph 5. Sartorius

تشکیل نانو کامپوزیت پلی آنیلین - روی اکسید، ۴۸۰ میکرو لیتر از تکپار آنیلین دو بار تقطیر و ۲۰ میکرو لیتر هیدروکلریک اسید را در بشر قرار داده و محلول به مدت یک ساعت هم زده شد. در ادامه محلول آماده شده را در ظرف آزمایش قرار داده و یک مگنت در آن قرار داده می شود و دهانه ظرف با یک سپتوم محکم شد. سپس با دو سرنگ معمولی فضای بالای محلول از گاز نیتروژن اشباع شد. در ادامه فیبر آماده شده با سرنگ میکرو استخراج فاز جامد در فضای فوقانی ظرف واکنش قرار داده شد و در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد تکپار آنیلین تخییر شده و در فضای فوقانی فرایند بسپارش طی یک ساعت کامل شد. سپس سرنگ میکرو استخراج فاز جامد را بیرون کشیده و فیبر با پوشش نانو کامپوزیت پلی آنیلین - روی اکسید در آن به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. تا پوشش مذکور به طور کامل خشک شد.

روش استخراج دی اکسان از آب

به منظور حذف دی اکسان از آب، در یک ظرف ۱۰ میلی لیتری، ۵ میلی لیتر محلول آبی حاوی دی اکسان و استاندارد داخلی با غلظت ۴۰ نانوگرم بر میلی لیتر تهیه شد. pH محلول تنظیم شده و مقدار مشخصی نمک به آن افزوده شد. سپس یک مگنت در داخل ظرف قرار گرفت و در ظرف با یک درپوش لاستیکی و سپس درپوش آلومینیمی به طور کامل پرس شد. دمای ظرف با حمام روغن به دمای مورد نظر رسانده شده و فیبر میکرو استخراج فاز جامد با پوشش پلی آنیلین - روی اکسید با یک سرنگ ویژه وارد فضای فوقانی محلول شد. پس از گذشت مدت زمان معین، فیبر از فضای فوقانی خارج شده و به دستگاه کروماتوگرافی گازی تزریق شد. تمام آزمایش ها به منظور بهینه سازی عامل های استخراج و همچنین استخراج از نمونه های واقعی در شرایط بهینه، به همین روش انجام شد.

نتیجه ها و بحث

بررسی و بهینه سازی عامل های متفاوت بر روی رشد و شکل گیری نانو صفحه های روی اکسید
بررسی مقاله ها نشان داده که رقابتی بین تولید نانو میله ها و نانو

بنابراین، باید با یک روش مناسب این پوشش پلی ایمیدی را از روی سیلیکای ذوب شده جدا کرد. برای این منظور ابتدا پوشش های پلی ایمیدی به تقریب به اندازه ۱/۵ سانتی متر (به اندازه ای که باید نانو مواد بر روی سیلیکای ذوب شده قرار گیرد) در استون برای ۴ تا ۵ دقیقه قرار داده شد. سپس آن را از استون بیرون کشیده و پوشش پلی ایمیدی از سیلیکای ذوب شده جدا شد. پس از آن با اتانول و آب مورد شست و شو قرار گرفت. به منظور فعال سازی سطح سیلیکای ذوب شده، بخش بدون پوشش فیبر در آمونیاک قرار داده شد. با استفاده از این روش امکان هسته زایی مناسب نانو صفحه های روی اکسید، بر روی فیبر سیلیکای ذوب شده فراهم شد [۲۵].

ساخت نانو صفحه های روی اکسید بر روی فیبر سیلیکای ذوب شده به منظور تهیه نانو صفحه های روی اکسید، یک محلول ۰.۰۷۵ مولار از روی کلرید در ۲۰ میلی لیتر تهیه شد. سپس با استفاده از آمونیاک ۲۵٪، pH محلول تا ۱۱.۷۰ بالا برده شد. محلول آزمایش به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد. فیبرهای آماده شده داخل محلول قرار گرفته و سپس در ظرف را بسته و ظرف برای ۱۲ تا ۱۵ ساعت در آن در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس دما را به با سرعت یک درجه در هر دقیقه تا ۹۵ درجه سانتی گراد بالا برده و حدود چهار ساعت دیگر در همین دما ثابت نگه داشته شد. فیبرهای آماده شده در حمام فراصوت برای ۳۰ ثانیه قرار داده شد تا سطح آن ها به طور کامل تمیز شود. در این حالت نانو صفحه های ساخته شده، آماده نشان دادن پلی آنیلین بر روی فیبر هستند [۲۶].

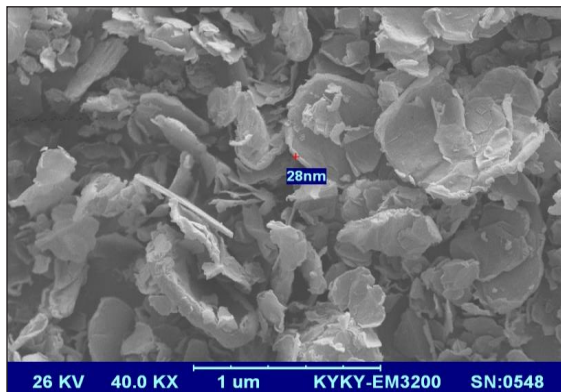
ساخت نانو کامپوزیت روی اکسید - پلی آنیلین بر روی سیلیکای ذوب شده با استفاده از بسپارش تبخیری

در این پژوهش، فیبر حاوی نانو صفحه روی اکسید به مدت ۲۰ دقیقه در محلول ۰.۷ مولار محلول آمونیم پرسولفات قرار داده شد. سپس فیبر را بیرون کشیده و به مدت ۲۰ دقیقه در آن (دمای ۷۰ درجه سانتی گراد) قرار داده شد تا به طور کامل خشک شود. این فیبر در سرنگ میکرو استخراج فاز جامد قرار داده شد. به منظور

تأثیر غلظت پیش ماده بر روی رشد و شکل‌گیری نانو صفحه‌های روی اکسید

غلظت پیش ماده نقش بسزایی در رشد و تشکیل نانو صفحه‌های روی اکسید دارد. در صورت کم بودن غلظت پیش ماده، هسته‌های روی هیدروکسید بر روی فیبرهای فاز جامد میکرو استخراج تشکیل می‌شوند اما به دلیل در دسترس نبودن محلول رشد کافی، امکان رشد برای هسته‌های تولید شده وجود نخواهد داشت. بنابراین، نانو صفحه‌های روی اکسید تشکیل نمی‌شوند. غلظت زیاد پیش ماده نیز باعث افزایش ضخامت صفحه‌های روی اکسید شده به طوری که صفحه‌های مذکور از مقیاس نانو به میکرو می‌روند.

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۲ نشان می‌دهد که در غلظت ۰/۰۷۵ مولار از پیش ماده روی کلرید، محلول رشد کافی در دسترس هسته‌ها وجود داشته و نانو صفحه‌ها به خوبی تشکیل می‌شوند [۲۷].

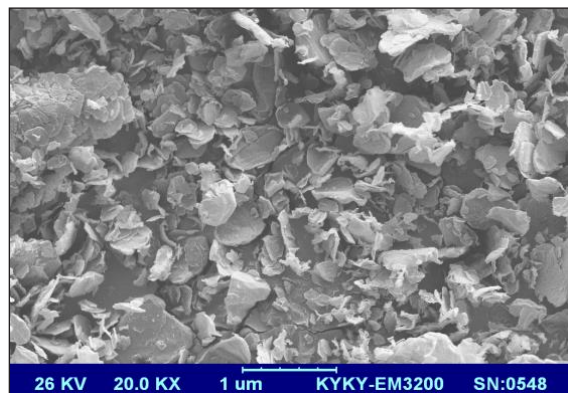


شکل ۲ نانو صفحه روی اکسید با غلظت ۰/۰۷۵ مولار از روی کلرید

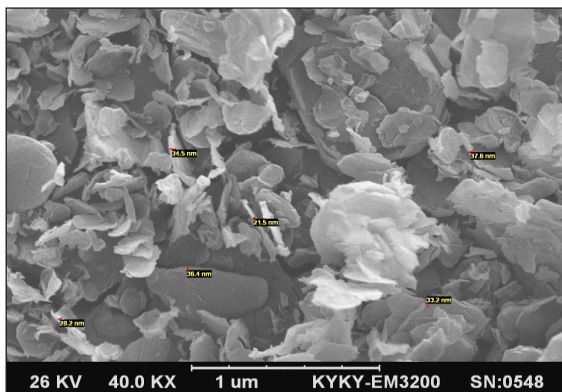
تأثیر pH بر روی رشد و شکل‌گیری نانو صفحه‌های روی اکسید نانو صفحه‌های روی اکسید دارای سه صفحه تأثیرگذار در رشد بلورها شامل یک صفحه قطبی (۰۰۱) و دو صفحه غیر قطبی (۰۱۱) و (۲۱۱) است. با توجه به اینکه گروه هیدروکسید قطبی است این گروه می‌تواند با صفحه قطبی روی اکسید (۰۰۱) برهم‌کنش کرده و تحت شرایط ترمودینامیکی باعث

صفحه‌های روی اکسید وجود دارد که در صورت عدم کنترل دقیق هر یک از عامل‌های مؤثر در تولید، کنترل ساختار غیرمنتظره خواهد بود [۲۷]. به منظور ساخت نانو صفحه‌های روی اکسید لازم است تا عامل‌های مؤثر بر شکل‌گیری نانو صفحه‌ها به طور کامل کنترل شود. بررسی‌ها نشان داد که سه عامل دما، غلظت پیش ماده و pH از مهم‌ترین این عامل‌ها هستند. هر یک از این عامل‌ها در ادامه بررسی شده و نتایج مربوط به آن‌ها آورده شده است.

تأثیر دما بر روی رشد و شکل‌گیری نانو صفحه‌های روی اکسید در فرایند تشکیل نانو صفحه روی اکسید به روش آب گرمایی کنترل دما ضروری است. دمای واکنش بر ریخت روی اکسید تأثیر می‌گذارد. در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد هسته‌های روی هیدروکسید شروع به تشکیل شدن می‌کنند [۲۸]. بنابراین، به منظور تشکیل هسته‌های روی هیدروکسید بیشتر، ابتدا فیبر در محلول در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ تا ۱۵ ساعت نگه‌داشته شد. سپس دما را با سرعت یک درجه سانتی‌گراد در هر دقیقه تا دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد بالا برده و چهار ساعت در این دما ثابت نگه‌داشته شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی این نمونه (شکل ۱) نشان می‌دهد که در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد ساختارهای بلوری (هسته‌ها) رشد کرده و نانو صفحه‌های روی اکسید تشکیل می‌شوند.



شکل ۱ تصویر SEM نانو صفحه روی اکسید تهیه شده در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد



شکل ۴ نانو صفحه روی اکسید تهیه شده در pH برابر با ۱۱٫۷

بررسی روش اسپارش و تشکیل نانو کامپوزیت با مساحت سطح بالا در فرایند تشکیل نانو کامپوزیت پلی آنیلین- روی اکسید، ابتدا اسپارش با استفاده از روش مستقیم انجام شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانو کامپوزیت مذکور در شکل ۵ تشکیل پلی آنیلین بر روی نانو صفحه روی اکسید را با استفاده از روش اسپارش مستقیم تأیید کرده است. بررسی ساختار به دست آمده نشان می‌دهد که پلی آنیلین مذکور به صورت یک لایه ضخیم سطح نانو صفحه‌ها را به مقدار زیادی پوشانده و باعث شده است تا نانو صفحه‌ها در پشت پلیمر پنهان شوند و مساحت سطح نانو کامپوزیت مذکور در حد ایده‌آل و بسیار مطلوب نباشد. بنابراین، در مرحله بعد اسپارش به صوت تبخیری و با روش فضای فوقانی انجام شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۶ تشکیل پلی آنیلین بر روی نانو صفحه‌های روی اکسید را با استفاده از روش اسپارش تبخیری تأیید کرد. با توجه به اینکه پلی آنیلین سطح این نانو صفحه‌ها را به صورت یک لایه نازک پوشانده است، نانو کامپوزیت مذکور دارای مساحت سطح بالایی است. در روش تبخیری فضای بالای ظرف آزمایش از گاز نیتروژن اشباع می‌شود که این کار باعث می‌شود وقتی ظرف آزمایش در حمام روغن قرار بگیرد تکپار آنیلین موجود در ظرف سریع اکسید نشود. با بالا بردن دمای حمام روغن تا ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد تکپار آنیلین تبخیر شده و در فضای فوقانی فرایند اسپارش طی یک ساعت کامل می‌شود.

تغییر انرژی سطحی روی اکسید در این محور شود و از رشد بلورهای روی اکسید در آن جهت خودداری کند. در این پژوهش ساخت نانو ساختارهای روی اکسید در دو pH مورد بررسی قرار گرفت. نخست pH را تا ۹٫۵ بالا برده و فیبر سیلیکای ذوب شده تحت شرایط بهینه (دمای واکنش و غلظت پیش ماده بهینه) داخل محلول آزمایش قرار گرفت و واکنش ساخت نانو ساختارهای روی اکسید طبق روش توضیح داده شده در بخش تجربی صورت گرفت. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از فیبر مذکور در شکل ۳ مشخص کرد که در این pH نانومیلها تشکیل شده‌اند. دلیل این امر غلظت پایین یون هیدروکسید است که باعث شده برهم کنش خاصی بین یون هیدروکسید و صفحه (۰۰۰۱) وجود نداشته و بلورهای روی اکسید در این محور رشد کنند. در آزمایش دیگر pH تا ۱۱٫۷ بالا برده شد و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۴ مشخص کرد که در pH مذکور نانو صفحه‌ها تشکیل می‌شوند. به عبارت دیگر به علت غلظت بالای یون هیدروکسید یک برهم کنش بین یون مذکور و صفحه (۰۰۰۱) انجام می‌شود و از رشد بلور روی اکسید در جهت محور (۰۰۰۱) ممانعت می‌کند. در نتیجه بلورهای روی اکسید در جهت محور (۰۱۱۰) و (۲۱۱۰) رشد کرده و نانو صفحه‌ها به خوبی شکل می‌گیرند [۲۹]. بنابراین، pH برابر با ۱۱٫۷ به عنوان pH بهینه برای ساخت نانو صفحه‌های روی اکسید انتخاب شد.

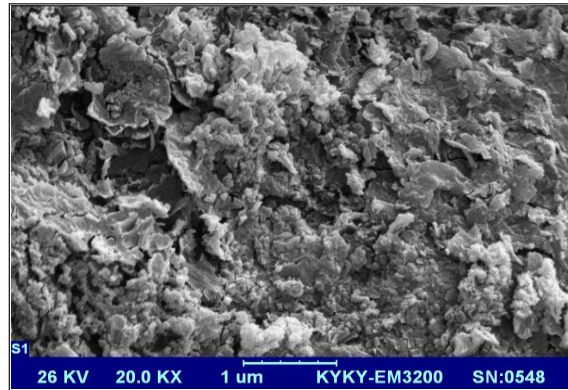


شکل ۳ نانو میله روی اکسید در pH برابر با ۹٫۵

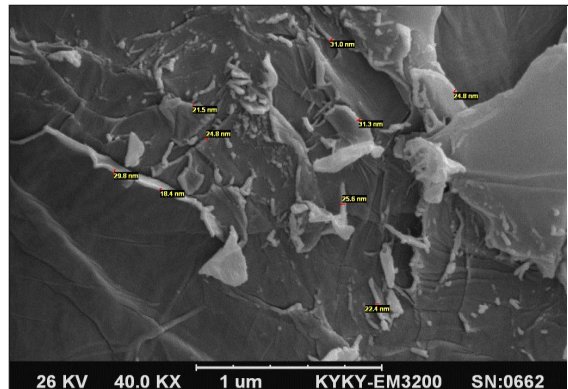
می‌شوند. عامل‌های دمای جذب (۳۰ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد)، زمان جذب (۱۰ تا ۵۰ دقیقه)، زمان واجذب (۴ تا ۲۰ دقیقه) و مقدار سدیم کلرید (۰ تا ۳۰ درصد حجمی/وزنی) با طراحی آزمایش و با استفاده از نرم‌افزار Stat Graphic plus 5 و روش Box-Behnken در سه سطح بهینه‌سازی شدند. سپس ۳۰ آزمایش طراحی شد که این آزمایش‌ها با استخراج محلول ۴۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر دی‌اکسان و ایزوبوتیل‌الکل (به‌عنوان استاندارد داخلی) در آب انجام شد [۲۵]. این کار همانند روش ارایه شده در بخش تجربی انجام شد. استخراج ترکیبات دی‌اکسان از آب به‌وسیله فیبرهای با پوشش نانو کامپوزیت پلی آنیلین- روی اکسید بر اساس این ۳۰ آزمایش‌ها انجام شد.

بررسی تمامی نتیجه‌ها با ۹۰٪ سطح اطمینان انجام شد. این بررسی مشخص کرد که عامل‌های زمان جذب (C)، برهم‌کنش زمان جذب و زمان واجذب (CD)، توان دوم زمان جذب (CC)، زمان واجذب (D) و همچنین برهم‌کنش دمای جذب و زمان جذب (BC) اثر مثبت و تأثیرگذارتری در استخراج دی‌اکسان از آب دارند. از طرفی توان دوم درصد نمک (AA)، برهم‌کنش درصد نمک و زمان جذب (AC) و همچنین درصد نمک (A) اثر منفی بر روی استخراج دی‌اکسان از آب نشان می‌دهند.

بررسی عامل‌های اصلی نشان داد که در ابتدا با افزایش مقدار نمک، بازده استخراج دی‌اکسان از آب افزایش می‌یابد که این امر به خاطر اثر اخراج نمک است. اما با افزایش مقدار نمک بازده استخراج دی‌اکسان از آب کاهش پیدا کرده است که این می‌تواند به خاطر تشکیل جفت یون نمک با دی‌اکسان باشد. با افزایش دمای جذب بازده استخراج دی‌اکسان از آب روند صعودی داشته است. با افزایش دمای جذب دی‌اکسان به نقطه‌جوش خود نزدیک شده و با گرفتن انرژی و افزایش آنتالپی و آنتروپی تمایل بیشتری به رفتن در فاز بخار پیدا می‌کند. با افزایش زمان جذب ابتدا بازده استخراج دی‌اکسان کاهش یافته است که می‌تواند به این علت باشد که در ابتدا تعادل برقرار نشده است. در ادامه با افزایش زمان جذب فرصت کافی برای برقراری تعادل ایجاد می‌شود و بازده



شکل ۵ نانو کامپوزیت پلی آنیلین- روی اکسید تهیه شده با روش اسپارش مستقیم



شکل ۶ نانو کامپوزیت پلی آنیلین- روی اکسید تهیه شده با روش اسپارش تبخیری

بهینه‌سازی عامل‌های استخراج دی‌اکسان از آب به‌وسیله فیبرهای سیلیکای ذوب شده با پوشش نانو کامپوزیت پلی آنیلین- روی اکسید

مقدار استخراج دی‌اکسان از آب به‌وسیله فیبرهای فاز جامد میکرو استخراج به عوامل متفاوتی بستگی دارد که این عوامل باید بهینه شوند تا بازده استخراج به بیشترین مقدار خود برسد. بهینه‌سازی استخراج به دو صورت طراحی آزمایش یا بهینه‌سازی هر یک از عامل‌ها صورت می‌گیرد. مزیت روش طراحی آزمایش این است که برهم‌کنش بین عامل‌ها نیز قابل بررسی است درحالی‌که در روش دیگر عامل‌ها مستقل از یکدیگر فرض

1. Salting out effect

بررسی نمودارهای سطح پاسخ دیگر، نقاط بهینه عامل‌های دیگر را مشخص کرد. نقاط بهینه برای دمای جذب ۹۰ درجه سانتی‌گراد، زمان جذب ۵۰ دقیقه، زمان واجذب ۲۰ دقیقه و درصد نمک ۱۵ درصد به دست آمد.

محاسبه نتیجه‌های تجزیه‌ای

منحنی درجه‌بندی برای ۸ محلول استاندارد از دی‌اکسان به همراه استاندارد داخلی به‌وسیله استخراج با فیبر میکرو استخراج فاز جامد در شرایط بهینه تهیه شد. نتیجه‌ها نشان داد که منحنی درجه‌بندی در ناحیه ۵ تا ۱۰۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر خطی است. جدول ۱ ارزیابی روش مربوط به منحنی درجه‌بندی را نشان می‌دهد.

جدول ۱ ارزیابی روش مربوط به منحنی درجه‌بندی

دی‌اکسان	آنالیت
$y = 13,103x + 56,608$	معادله خط $Y = ax + b$
۵-۱۰۰	گستره خطی (LDR) (نانوگرم بر میلی‌لیتر)
۰.۹۹۶	ضریب رگرسیون (R^2)
٪۱۳	درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD%) برای یک فیبر در یک روز
٪۱۴	درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD%) برای یک فیبر بین روز
٪۱۶	درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD%) برای دو فیبر متفاوت

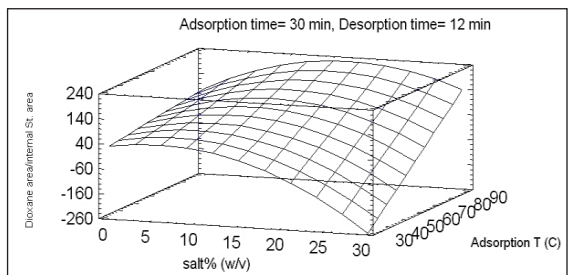
از آنجایی که کوتاه‌ترین پیک قابل تشخیص با نسبت پاسخ به نوفه ۳ را حد تشخیص می‌نامند، حد تشخیص روش ۰/۵ نانوگرم بر میلی‌لیتر به دست می‌آید.

انحراف استاندارد نسبی معیاری برای بیان دقت روش است. برای به دست آوردن انحراف استاندارد نسبی، چهار بار استخراج دی‌اکسان برای غلظت ۴۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر تحت شرایط بهینه انجام شد و با استفاده از مساحت زیر پیک و میانگین آن‌ها درصد انحراف استاندارد نسبی ۱۳ درصد به دست آمد.

استخراج دی‌اکسان از آب روند صعودی پیدا می‌کند. با افزایش زمان واجذب ابتدا بازده استخراج دی‌اکسان کاهش یافته است که این کاهش به این علت است که در ابتدا فرصت کافی وجود ندارد تا دی‌اکسان استخراج شده از روی فیبر واجذب شود اما در ادامه با افزایش زمان واجذب دی‌اکسان به‌صورت کامل‌تری از روی فیبر واجذب می‌شود و بازده استخراج دی‌اکسان از آب افزایش می‌یابد. نمودارهای برهم‌کنش‌های اصلی نشان داد که عامل‌های زمان جذب و زمان واجذب در دامنه‌های انتخاب شده با یکدیگر برهم‌کنش دارند و هر عامل به شکل مستقل بر مقدار استخراج تأثیر نمی‌گذارد. در دامنه‌های انتخاب شده درصد نمک و دمای جذب، درصد نمک و زمان واجذب، درصد نمک و زمان واجذب و دمای جذب و زمان واجذب، دمای جذب و زمان واجذب و همچنین زمان جذب و زمان واجذب هیچ‌گونه برهم‌کنشی با یکدیگر ندارند اما اگر دامنه گسترده‌تر شود این عامل‌ها می‌توانند با یکدیگر برهم‌کنش داشته باشند. بنابراین، مزیت روش طراحی آزمایش نسبت به روش دیگر بهینه‌سازی این است که می‌تواند برهم‌کنش عامل‌ها را نیز اندازه‌گیری کرد.

برای به دست آوردن نقاط بهینه، تمام نمودارهای سطح پاسخ و منحنی‌های تراز مربوط به استخراج دی‌اکسان از آب تهیه شده و مورد بررسی قرار گرفتند.

نمودار سطح پاسخ (شکل ۷) در شرایطی که درصد نمک و دمای جذب به‌صورت متغیر و زمان واجذب در حالت میانی به‌صورت ثابت بودند، نشان داد که مقادیر بهینه برای درصد نمک و دمای جذب به ترتیب ۱۵ درصد و ۹۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمده است.



شکل ۷ نمودار سطح پاسخ (درصد نمک و دمای جذب متغیر) مربوط به بهینه‌سازی شرایط استخراج دی‌اکسان

می‌توان بیان کرد که این روش مناسبی برای استخراج دی‌اکسان از بسترهای پیچیده است.

جدول ۲ مقایسه این پژوهش با پژوهش‌های دیگر را برای اندازه‌گیری دی‌اکسان نشان می‌دهد

جدول ۲ مقایسه این پژوهش با پژوهش‌های دیگر برای اندازه‌گیری دی‌اکسان

روش	نمونه	حد تشخیص (LOD) میلی‌لیتر/نانوگرم	گستره خطی (LDR) میلی‌لیتر/نانوگرم	مرجع
SPME - GC*	آب	۰٫۵	۵-۱۰۰	پژوهش حاضر
SMPE - GC	مواد شوینده	۰٫۳	۳۰۰-۱۵۰۰۰	۳۰
SPME - GC - MS**	آب	۰٫۲۵	۰٫۵-۱۰۰	۳۱
SPME - GC	آب	۲٫۵	۵-۱۰۰۰۰	۳۱

* Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography

** Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

بررسی نتیجه‌ها در جدول بالا نشان می‌دهد که حد تشخیص در این پژوهش بسیار نزدیک به حد تشخیص در مرجع ۳۱ است در حالی که در مرجع ۳۱ از آشکارساز طیف‌سنجی جرمی استفاده شده است. آنچه که مسلم است این است که آشکارساز جرمی بسیار حساس‌تر از آشکارساز یونش شعله‌ای است. بنابراین، از این نتایج می‌توان فهمید که این افزایش در حساسیت، به دلیل جنس جاذب در فیبر پلی‌آنیلین- روی اکسید است. همچنین در ردیف آخر جدول ۲ که از آشکارساز یونش شعله‌ای استفاده شده است، به‌وضوح حد تشخیص افزایش یافته است.

نتیجه‌گیری

در این کار نخست نانو صفحه روی اکسید با استفاده از روش آب‌گرمایی سنتز شده سپس با استفاده از روش تبخیری پلی‌آنیلین بر نانو صفحه روی اکسید جذب می‌شود. مزیت این روش سنتز این است که پلی‌آنیلین به‌خوبی روی نانو صفحه‌های روی اکسید را پوشانده و سطح مؤثر آن در تماس با نمونه برای استخراج افزایش می‌یابد. بهینه‌سازی عامل‌های استخراج با روش طراحی آزمایش و استفاده از روش Box-Behnken انجام گرفت. سطح

برای به دست آوردن درصد بازیابی نسبی، چهار بار استخراج دی‌اکسان با غلظت‌های ۴۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر تحت شرایط بهینه از چند نمونه متفاوت آب انجام شد. با مقایسه مساحت زیر پیک‌ها با منحنی درجه‌بندی مشخص شد که بازیابی دی‌اکسان از آب بین ۹۸ تا ۱۰۱ درصد است که نشان‌دهنده‌ی توانایی این فیبرها در استخراج دی‌اکسان از بسترهای پیچیده و طبیعی است.

بررسی پایداری فیبر مذکور نشان داد که با وجود استفاده بیش از ۵۰ استخراج، بازده استخراج نسبت به نخستین استخراج تغییر چندانی نداشته و فیبر ساخته شده با جاذب اکسید روی- پلی‌آنیلین از پایداری خوبی برخوردار است.

استخراج دی‌اکسان از نمونه واقعی

استخراج دی‌اکسان از نمونه آب شهری به‌وسیله فیبر سیلیکای ذوب شده با پوشش نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین- روی اکسید در شرایط بهینه انجام و با دستگاه کروماتوگرافی گازی شناسایی شد. از آنجایی که مقدار دی‌اکسان پایین‌تر از حد تشخیص روش بود لذا دی‌اکسان در نمونه آب شهری تشخیص داده نشد. بنابراین، برای اطمینان از توانایی روش در استخراج دی‌اکسان از آب شیر، مقدار ۴۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر از محلول استاندارد دی‌اکسان و استاندارد داخلی به نمونه آب شیر اضافه شد و استخراج تحت شرایط بهینه انجام شد. بررسی نتیجه‌ها نشان داد که بازیابی دی‌اکسان از نمونه آب شهری ۹۸ درصد است.

به‌منظور بررسی بیشتر روش استخراجی، نمونه‌ای از آب دریای جنوب تهیه شد تا با وجود بستر پیچیده‌تر، استخراج دی‌اکسان از آن صورت گیرد. بررسی‌ها نشان داد که مقدار دی‌اکسان موجود در آب دریا کمتر از حد تشخیص روش است. برای این منظور مقداری دی‌اکسان به آن افزوده شد تا غلظت دی‌اکسان در محلول به ۴۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر رسید و سپس استخراج در شرایط بهینه صورت گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که درصد بازیابی نسبی ۹۷٪ است. مقایسه این نتیجه‌ها با نتیجه‌های استخراج از آب شهری بیانگر این مطلب است که با وجود پیچیده‌تر شدن بستر نمونه، تغییر قابل‌توجهی در درصد بازیابی وجود ندارد. از این‌رو،

جامد برای استخراج دی‌اکسان از نمونه‌های آبی مناسب باشد. نانو کامپوزیت مذکور دارای تکرارپذیری، حد تشخیص، در صد بازیابی و گستره خطی مطلوب در مقایسه با فیبرهای تجاری است.

ویژه بالای نانو صفحه روی اکسید نسبت به نانو میله روی اکسید و همچنین کارایی استخراج بالای پلی آنیلین باعث شده است این نانو کامپوزیت (نانو صفحه روی اکسید - پلی آنیلین) به‌عنوان یک پوشش با ویژگی‌های مطلوب در روش میکرو استخراج فاز

مراجع

- [1] Grimmett P.E., Munch J.W., J. Chromatogr. Sci., 47: 31-39 (2009).
- [2] Li M, Conlon P, Fiorenza S, Vitale R.J., Alvarez P.J.J., Ground Water Monit. R., 31(4): 70-76 (2011).
- [3] Salafranca J., Domeno C., Fernandez C., Nern C, Anal. Chim. Acta, 477: 257-267 (2003).
- [4] Llompert M., Li K., Fingas M., Talanta, 48: 451-459 (1999).
- [5] Chen J., Zou J., Zeng J., Song X., Ji J., Wang Y., Ha J., Chen X., Anal. Chim. Acta, 678: 44-49 (2010).
- [6] Stashenko E.E., Puertas M.A., Salgar W., Delgado W., Martinez J. R., J. Chromatogr. A, 886: 175-181 (2000).
- [7] Kataoka H., Lord H.L., Pawliszyn J., J. Chromatogr. A, 880: 35-62 (2000).
- [8] Shearrow A.M., Bhansali S., Malik A., J. Chromatogr. A, 1216: 6349-6355 (2009).
- [9] Hsieh Y.N., Huang P.C., Sun I.W., Whang T.J., Hsu C.Y., Huang H.H., Kuei C.H., Anal. Chim. Acta, 557: 321-328 (2006).
- [10] Zhao F., Meng Y., Anderson J.L., J. Chromatogr. A, 1208: 1-9 (2008).
- [11] Xiao C.H., Liu Z.L., Wang Z.Y., Wu C.Y., Han H.M., Chromatographia, 52: 803-809 (2000).
- [12] Wang Y.L., Gao Y.L., Wang P.P., Shang H., Pan S.Y., Li X.J., Talanta, 115: 920-927 (2013).
- [13] Mehdinia A., Aziz-Zanjani MO., Trends. Anal. Chem, 42: 205-215 (2013).
- [14] Bagheri H., Ayazi Z., Naderi M., Anal. Chim. Acta, 767: 1-13 (2013).
- [15] Budziak D., Martendal E., Carasek E., Microchim. Acta, 164: 197-202 (2009).
- [16] Alizadeh R., Najafi N.M., Mohammad Ali Poursani E., J. Pharm. Biomed. Anal, 70: 492-498 (2012).
- [17] Jafari M.T., Saraji M., Sherafatmand H., Anal. Chim. Acta, 814: 69-78 (2014).
- [18] Du W., Zhao F., Zeng B., J. Chromatogr. A, 1216: 3751-3757 (2009).
- [19] Bagheri H., Roostaie A., J. Chromatogr. A, 1238: 22-29 (2012).
- [20] Abolghasemi M.M., Yousefi V., J. Sep. Sci, 37: 120-126 (2014).
- [21] Asadollahzadeh H., Noroozian E., Maghsoudi S., Anal. Chim. Acta, 669: 32-38 (2010).
- [22] Zou J., Song X.H., Ji J.J., Xu W.C., Chen J.M., Jiang Y.Q., Wang Y.R., Chen X., J. Sep. Sci, 34: 2765-2772 (2011).
- [23] Wang D., Wang Q., Zhang Z., Chen G., Analyst, 137: 476-480 (2012).
- [24] Zeng J., Liu H., Chen J., Huang J., Yu J., Wang Y., Chen X., Analyst, 137: 4295-4301

- (2012).
- [25] Alizadeh R., Mashkouri Najafia N., Kharrazi S., Anal. Chim. Acta, 689: 117–121 (2011).
- [26] Alizadeh R., Khodaei Kashkoei P., Kazemi-pour M., Anal. Bioanal. Chem. 408:3727–3736 (2016).
- [27] Cao B., Cai W., J. Phys. Chem. C, 112: 680-685 (2008). [28] Gao S., Jia X., Yang S., Li Z., Jiang K., J. Solid State Chem, 184: 764-769(2011).
- [28] Cao B., Cai W., J. Phys. Chem. C, 112: 680-685 (2008).
- [29] Bor Fuh C., Lai M., Tsai H.Y., Chang C.M., J. Chromatogr. A, 1071: 141–145 (2005).
- [30] Shirey R.E., Linton C.M., J. Chromatogr. Sci, 44: 444-450 (2006).

Design and preparation of solid phase microextraction based on zinc oxide/ poly aniline for extraction of dioxane

R. Alizadeh^{1,*}, H. Esmaili² and M. Hadi-Bidakhavidi¹

1. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Qom University, Qom, Iran
2. MSc in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Graduate University and Advanced Technology, Kerman, Iran

Received: April 2016, Revised: August 2016, Accepted: October 2016

Abstract: There are many solvents and pollutants in food and water such as dioxane that cause genetic mutations and diseases such as cancer. Solid phase microextraction was introduced as a new method for analysis of pollutant. In this study, composite of zinc oxide nanoplate-polyaniline as a new cover for solid phase microextraction was used for extraction of dioxane. The zinc oxide nanoplates were synthesized by hydrothermal method on the fused silica fiber. After that, a thin film of polyaniline was set on the zinc oxide nanoplates by evaporation method. Investigation of SEM images showed that the thickness of nanocomposite was between 21.5 - 37.6 nanometers. Optimization of extraction parameters was performed by experimental design and gas chromatography. The optimum conditions were achieved as follows, the extraction temperature: 90° C, extraction time: 50 min, salt percentage: 15% , and desorption time: 20 min. The calibration curves were linear from 5 to 100 ng ml⁻¹ for analyte and the limit of detection was 0.5 ng ml⁻¹. Single fiber repeatability (n= 4) was 13%. The spiked relative recoveries at 40, 100 and 150 ng ml⁻¹ for environmental water sample were in the range of 97– 101%.

Keywords: Solid phase microextraction, nano composite, poly aniline, zinc oxide nano plate, dioxane