

استخراج و تعیین مقدار گروهی از ترکیبات آلی فرار با روش میکرواستخراج فاز جامد از فضای فوقانی - کروماتوگرافی گازی در نمونه‌های چای و سبزیجات

محبوبه دهقانی^۱، مریم کاظمی پور^{۲*}، مهدی انصاری^۳، مهدی شهیدی^۴

۱- دانشجوی دکتری، گروه شیمی تجزیه، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

۲- استاد، گروه شیمی تجزیه، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

۳- استاد، گروه کنترل دارو و غذا، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

۴- دانشیار، گروه شیمی تجزیه، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

* نویسنده مسئول: maryam_kazempour@yahoo.com

دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۸/۱۷، پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۹/۲۷

چکیده

در این پژوهش، یک جاذب کامپوزیتی از پلی‌پیرول، نانولوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده و کربن فعال اصلاح شده حاصل از پوسته سخت فندق، به روش الکتروشیمیایی سنتز و از آن برای تجزیه گروهی از هیدروکربن‌های آروماتیک فرار در نمونه‌های چای و سبزیجات استفاده شد. بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر فرآیند پوشش‌دهی فیبر و همچنین پارامترهای مؤثر در مرحله واجدنی آنالیت‌ها به روش کلاسیک و مرسوم تغییر یک متغیر در یک زمان (OVAT)، انجام شد. بر اساس نتایج حاصله پتانسیل پوشش‌دهی ۱ ولت، زمان پوشش‌دهی ۱۰۰۰ ثانیه، دمای واجدنی ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد و زمان واجدنی ۵ دقیقه بعنوان مقادیر بهینه در نظر گرفته شدند. برای بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در مرحله استخراج از طراحی آزمایش استفاده شد که در نهایت دمای استخراج ۲۵ درجه سانتی‌گراد، زمان استخراج ۳۰ دقیقه و مقدار نمک ۱۰ درصد بدست آمد. در روش پیشنهادی، منحنی کالیبراسیون بدست آمده برای نفتالن در محدوده غلظتی ۸-۰/۵ میکروگرم بر لیتر، برای فلورن و فناترن در محدوده غلظتی ۱۵-۲ میکروگرم بر لیتر و برای آنتراسن و پایرن در محدوده غلظتی ۱۰-۲ میکروگرم بر لیتر خطی بود. در شرایط بهینه، حدود تشخیص برای آنالیت‌های هدف ۰/۰۹-۰/۰۶ میکروگرم بر لیتر بود و تکرارپذیری (%RSD)، روش در محدوده ۸/۶-۰/۵ متغیر بود.

واژه‌های کلیدی: جاذب کامپوزیتی، پلی‌پیرول، نانولوله‌های کربنی، میکرواستخراج فاز جامد، کروماتوگرافی گازی، هیدروکربن‌های آروماتیک

مقدمه

گداخته شده یا سیم فلزی (فیبر قسمتی از سوزن سرنگ می‌باشد و داخل سوزن سرنگ محافظت می‌شود) تثبیت می‌شود، جذب می‌شوند. سپس آنالیت‌های جذب شده بصورت حرارتی داخل محفظه تزریق یک دستگاه کروماتوگرافی گازی یا شستن با یک حلال مناسب از طریق تکنیک‌های کروماتوگرافی مایع برای تجزیه بیشتر واجذب می‌شوند. از زمان معرفی میکرواستخراج فاز جامد، این تکنیک به طور موفقیت‌آمیز برای نمونه‌برداری و تجزیه طیف وسیعی از ترکیبات به‌ویژه برای استخراج ترکیبات آلی فرار و نیمه فرار از نمونه‌های غذایی، بیولوژیکی و زیست‌محیطی بکار گرفته شده است [۲ و ۳]. بازده استخراج روش میکرواستخراج فاز جامد توسط توزیع آنالیت‌ها بین ماتریس و پوشش فیبر تعیین می‌شود. بنابراین، پوشش فیبر نقش مهمی را در روش

یکی از رایج‌ترین تکنیک‌های سبز برای آماده‌سازی نمونه قبل از تجزیه، میکرواستخراج فاز جامد^۱ می‌باشد، که برای اولین بار توسط پائولیزین در سال ۱۹۹۰ در دانشگاه Waterloo کانادا ارائه شده است [۱]. میکرواستخراج فاز جامد یک تکنیک ساده، سریع با زمان استخراج کوتاه می‌باشد. در این روش مراحل نمونه‌برداری، استخراج، تغلیظ و انتقال نمونه به دستگاه‌های تجزیه‌ای در یک مرحله ادغام می‌شوند. در این تکنیک استخراج بدون حلال، آنالیت‌ها مستقیماً از یک ماتریس آبی یا گازی بر روی یک فاز ساکن (پوشش) که معمولاً روی یک فیبر سیلیکای

¹ Solid Phase Micro extraction (SPME)

نانولوله‌های کربنی هم بخاطر خواص منحصر به فردشان از جمله مساحت سطح زیاد، پایداری حرارتی، مکانیکی و شیمیایی عالی و توانایی جذب قوی در تکنیک میکرواستخراج فاز جامد به عنوان جاذب برای تجزیه ترکیبات آلی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۶ و ۱۷].

کربن فعال (AC)، که به عنوان زغال فعال نیز نامیده می‌شود، یک ماده کربنی متخلخل و یک فرم غیرگرافیتی کربن می‌باشد که می‌تواند از هر ماده کربن‌داری تهیه شود [۱۸]. چون زوائد کشاورزی جزء منابع غیر قابل استفاده، به طور گسترده در دسترس و سازگار با محیط زیست می‌باشند، بنابراین می‌توان از آنها به عنوان ماده پیش‌ساز برای سنتز کربن‌های فعال کم هزینه استفاده کرد [۱۷ و ۱۹]. پوست میوه‌های مغزدار همچون گردو، فندق، پسته و بادام به دلیل کربن زیاد و محتوای خاکستر کم، موارد خوبی برای تبدیل شدن به کربن فعال می‌باشند. علاوه بر این، هزینه‌های اولیه نسبتاً کم می‌باشد [۱۹ و ۲۰]. ترکیب کربن‌های فعال حاصل از زوائد کشاورزی با پلیمرهای رسانا و نانولوله‌های کربنی در فرم کامپوزیت، فرصت خوبی برای سنتز مواد جاذب جدید برای SPME بوجود آورده است.

هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs)، یک گروه بزرگ از ترکیبات آلی با دو یا چند حلقه آروماتیک متصل به هم می‌باشند، که به صورت خطی، خوشه‌ای و یا زاویه‌ای به هم متصل شده‌اند [۲۱ و ۲۲]. هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای هم طی فرآیندهای بیولوژیکی و هم طی سوختن ناقص و پیرولیز مواد آلی همچون زغال، چوب، روغن، گاز، زباله و دیگر مواد آلی مانند توتون و تنباکو و حتی گوشت کباب شده روی زغال، تشکیل می‌شوند [۲۱ و ۲۳]. بنابراین، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای معمولاً در هوا، خاک و آب یافت می‌شوند و جزء آلاینده‌های آلی پایدار با ساختارهای گوناگون و سمیت متفاوت می‌باشند [۲۱ و ۲۲]. بنابراین، ثابت شده است که این ترکیبات باعث سرطان‌زایی، موتاژنیک و اختلالات غدد درون‌ریز در انسان می‌شوند. همچنین سرکوب‌کننده‌های قوی سیستم ایمنی می‌باشند [۱۲ و ۲۱]. این ترکیبات به دلیل ایجاد اثرات سمی و نامطلوب بر سلامت انسان و اکوسیستم، توسط

میکرواستخراج فاز جامد بازی می‌کند. چون حساسیت و گزینش پذیری روش را تعیین می‌کند و بازده استخراج را افزایش می‌دهد [۶-۴]. تا کنون، انواع مختلف مواد پوششی برای استخراج ترکیبات زیادی در میکرواستخراج فاز جامد استفاده شده است. پوشش‌های تجاری [۷]، پلیمرهای معدنی [۸]، پلیمرهای آلی [۹]، مواد بر پایه کربن [۱۰]، مایعات یونی [۱۱] و شبکه‌های آلی فلزی [۱۲] از جمله پوشش‌های استفاده شده در میکرواستخراج فاز جامد می‌باشند. بنابراین، توسعه مواد جاذب جدید با خواص بهبود یافته ضروری می‌باشد. در سال‌های اخیر پلیمرهای رسانا^۱ و حتی کامپوزیت آنها با دیگر مواد، به عنوان فاز استخراج کننده در SPME مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند، که این به دلیل توانایی آنها در ایجاد برهم کنش‌های $\pi-\pi$ ، مساحت سطح بزرگ، ساختار متخلخل و همچنین پایداری شیمیایی، مکانیکی و حرارتی بالا می‌باشد. سنتز الکتروشیمیایی پلیمرهای رسانا، به علت سادگی و تکرارپذیری، یک روش متداول برای تهیه پوشش‌های SPME می‌باشد. همچنین، روشی انعطاف‌پذیر بوده و به راحتی با تنظیم شرایط الکتروپلیمریزاسیون مانند پتانسیل اعمال شده، غلظت مونومرها و نوع یون دوپنت برای دستیابی به پوشش‌های مطلوب، قابل کنترل است [۲ و ۲۵]. از جمله پلیمرهای رسانا می‌توان به پلی-پیرول و مشتقات آن اشاره کرد که به علت ویژگی‌های منحصر به فردشان یکی از گسترده‌ترین پوشش‌های استفاده شده در SPME به شمار می‌روند. از جمله این ویژگی‌ها می‌توان به پلیمریزاسیون آسان در محیط‌های آبی یا آلی به روش‌های الکتروشیمیایی، پایدار در هوا و محلول آبی، سازگاری زیستی به دلیل ویژگی آب دوستی آنها و در دسترس بودن از نظر تجاری اشاره کرد. علاوه بر ویژگی‌های فوق، چون پوشش‌های پلی‌پیرول از لحاظ مکانیکی مقاوم می‌باشند و چسبندگی عالی به سطح سیم فلزی به عنوان فیبر SPME، به‌ویژه در روش پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی دارند، بنابراین به صورت کامپوزیت با دیگر مواد و یا حتی به عنوان کوپلیمر در ساختارهای کامپوزیتی، به عنوان یک پوشش مناسب در میکرواستخراج فاز جامد انتخاب می‌شوند [۲، ۱۴ و ۱۵].

¹ Conductive polymers (CPs)

نظر گرفته شد و بر اساس این مقادیر شرایط بهینه استخراج ارزیابی شد. به منظور بهینه‌سازی دمای استخراج، دماهای در محدوده ۶۰-۲۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفتند و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای استخراج بهینه تعیین شد. به منظور بهینه‌سازی زمان استخراج، زمان‌های ۸۰-۱۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفتند و زمان ۳۰ دقیقه به عنوان زمان استخراج بهینه تعیین شد. قدرت یونی محلول هم در محدوده ۳۰-۰ درصد وزنی/حجمی مورد بررسی قرار گرفت و مقدار ۱۰ درصد وزنی/حجمی نمک (سدیم کلرید) به عنوان مقدار بهینه تعیین شد.

ساخت کربن فعال از پوسته سخت فندق

ابتدا چندین بار پوسته فندق‌ها را به منظور زدودن گرد و غبار و دیگر ناخالصی‌های معدنی شسته و سپس در آون در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند تا مقدار رطوبت موجود در آنها کاهش یابد. بعد از این مرحله، پوسته‌ها آسیاب شده و با استفاده از الک استاندارد با مش ۱۵۰، الک شدند و ذراتی یک دست با اندازه ۱۰۶ میکرومتر (میکرون) حاصل شد. در نهایت فرآیند کربونیزاسیون یا پیرولیز (گرما کافت) برای تولید کربن فعال، در کوره در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت نیم ساعت انجام شد.

اصلاح کربن فعال حاصل از پوسته سخت فندق

برای عامل‌دار کردن کربن فعال، از روش اکسیداسیون با اسید نیتریک استفاده شد. برای این منظور، ۰/۱ گرم کربن فعال حاصل از پوسته سخت فندق با ۷ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد رفلکس شد و پس از سرد شدن از کاغذ صافی عبور داده شد. سپس کربن‌های فعال اکسید شده باقیمانده بر روی کاغذ صافی چندین بار با آب مقطر شسته شدند تا محلول زیری به pH خنثی رسید. سپس کربن‌های فعال اکسید شده در دمای محیط خشک شدند.

آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده^۱ و اتحادیه اروپا^۲ بعنوان آلاینده‌های اولویت‌دار شناخته شده‌اند [۲۲، ۲۳ و ۲۴].

بخش تجربی

مواد شیمیایی

نفتالن، فلورن، فنانترن، آنتراسن، پایرن، پیرول، نیتریک اسید، سدیم کلرید، استون و اتانول از شرکت مرک (آلمان) خریداری شدند. نانولوله‌های کربنی چند جداره از شرکت تحقیقات نانو مواد (ایالات متحده آمریکا) تهیه شدند. فندق‌ها که از پوسته سخت آنها برای تولید کربن فعال استفاده شد از شهر کرمان (ایران) خریداری شدند.

طراحی آزمایش (DoE)

به منظور دستیابی به بهترین بازده استخراج پوشش کامپوزیتی پلی‌پیرول/نانولوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده/کربن فعال اصلاح شده نسبت به آنالیت‌های هدف، اثر دمای استخراج، زمان استخراج و قدرت یونی محلول مورد بررسی قرار گرفت. طراحی آزمایش و آنالیز داده‌ها توسط نرم‌افزار آماری Design-Expert انجام شد. پیش‌نیاز انجام مرحله بهینه‌سازی در طراحی آزمایش، مرحله غربالگری می‌باشد. در این راستا، ابتدا اثر پارامترهای ذکر شده با استفاده از طراحی فاکتوریل مورد بررسی قرار گرفت. مرحله غربالگری با ۱۱ آزمایش انجام شد. نتایج بدست آمده نشان داد که همه پارامترهای انتخاب شده، اثر معنی‌داری بر بازده استخراج هیدروکربن-های آروماتیک چند حلقه‌ای بر روی پوشش کامپوزیتی دارند. از این رو، در مرحله بعد (مرحله بهینه‌سازی) از روش سطح پاسخ بر اساس طراحی مرکب مرکزی برای تعیین بهترین شرایط استخراج استفاده شد. مرحله بهینه‌سازی با ۱۷ آزمایش انجام شد. مقدار سطح زیر پیک هر یک از آنالیت‌های هدف بعد از استخراج، به عنوان پاسخ در

¹ United States Environment Protection Agency (USEPA)

² European Union (EU)

اصلاح نانولوله‌های کربنی چند جداره

برای عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی چند جداره، همانند روش توضیح داده شده در بالا از روش اکسیداسیون با اسید نیتریک استفاده شد.

تهیه کامپوزیت پلی‌پیرول / نانولوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده / کربن فعال اصلاح شده حاصل از پوسته سخت فندق

برای تهیه پوشش کامپوزیتی، ابتدا ۰/۰۲ گرم کربن فعال اصلاح شده و ۰/۰۲ گرم نانولوله کربنی اصلاح شده به روش اولتراسونیک در محلولی شامل ۵ میلی‌لیتر اتانول و ۵ میلی‌لیتر آب مقطر پراکنده شدند. این عمل، به مدت ۱ ساعت در دمای ۲۸ درجه سانتی‌گراد در اولتراسونیک انجام شد، تا یک سوسپانسیون خوب حاصل گردید. سپس ۲۵۰ میکرولیتر مونومر پیرول به مخلوط فوق اضافه شد و برای ۱۵ دقیقه مجدداً در اولتراسونیک قرار گرفت.

فرآیند الکتروپلیمریزاسیون

فرآیند الکتروپلیمریزاسیون با روش پتانسیواستاتیک^۱ (پتانسیل ثابت) انجام شد. در این روش از یک سیستم سه الکترودی که شامل سیم استیل، الکتروپلاتین و الکتروپتیر/کلرید نقره به ترتیب به عنوان الکتروپلاتین، الکتروپتیر و الکتروپتیر مرجع بودند، استفاده شد. سپس کامپوزیت پلی‌پیرول / نانولوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده / کربن فعال اصلاح شده با اعمال پتانسیل ثابت ۱ ولت در مدت زمان ۱۰۰۰ ثانیه بر روی سطح سیم استیل به عنوان فیبر SPME، نشانده شد. جهت افزایش چسبندگی پوشش به سطح سیم استیل، ابتدا سطح سیم توسط کاغذ سنباده نرم تمیز شد. سپس در استون، با استفاده از حمام اولتراسونیک برای ۲۰ دقیقه تمیز شد و در نهایت با آب مقطر شسته و در دمای محیط خشک شد.

بررسی ساختار فیزیکوشیمیایی فیبر پوشیده شده با کامپوزیت

FTIR

برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در سطح کربن فعال اصلاح شده، نانولوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده و همچنین گروه‌های عاملی وارد شده به شبکه کامپوزیتی پلی‌پیرول / نانولوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده / کربن فعال اصلاح شده با دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز، طیف FTIR گرفته شد.

SEM

مورفولوژی و خصوصیات سطح پوشش کامپوزیتی، با میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت.

آماده‌سازی حرارتی فیبر پوشیده شده با کامپوزیت

ابتدا فیبر حاصل را در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد آون به مدت ۱ ساعت حرارت داده و پس بعد از سرد شدن، در محفظه تزریق دستگاه کروماتوگرافی گازی در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت قرار داده شد تا ترکیبات فرار باقی مانده در فیبر پوشیده شده با کامپوزیت حذف شده و یک خط پایه کروماتوگرافی صاف ایجاد شد.

استخراج به روش HS-SPME

به ۵ میلی‌لیتر محلول استاندارد آبی با غلظت ۰/۰۱ میکروگرم بر میلی‌لیتر از آنالیت‌های هدف سدیم کلرید (به منظور افزایش قدرت یونی) اضافه شده و با درپوش سیلیکونی محکم بسته شد و تحت همزدن در حمام آب قرار داده شد. پس از زمان انکوباسیون (۵ دقیقه)، فیبر پوشیده شده با کامپوزیت به ظرف وارد شد و استخراج در فضای فوقانی به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. پس از استخراج، فیبر به سرعت وارد

¹ Potentiostatic

جداگانه آسیاب شدند، سپس ۲/۵ گرم از هر نمونه چای در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر داغ به مدت ۵ دقیقه خیسانده شد. در نهایت نمونه‌ها صاف و در دمای محیط سرد شدند. برای آماده‌سازی سبزیجات، ابتدا آنها با آب شسته شدند تا ذرات گرد و غبار و خاک موجود روی سطح آنها از بین برود. سپس بعد از خشک شدن، عصاره آنها توسط دستگاه آمیوه‌گیر گرفته شد و تا زمان تجزیه در بطری‌های شیشه‌ای در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد در فریزر نگهداری شدند.

بحث و نتایج

بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر فرآیند تهیه پوشش کامپوزیتی

به منظور بهبود بازده استخراج فیبر SPME نسبت به آنالیت‌های هدف و چسبندگی پوشش به سیم استیل پارامترهایی همچون پتانسیل پوشش‌دهی، زمان پوشش‌دهی، مقدار مونومر پیرول، نانولوله کربنی اکسید شده و کربن فعال اکسید شده بهینه شدند. بهینه‌سازی این پارامترها به روش کلاسیک و مرسوم تغییر یک متغیر در یک زمان (OVAT)، انجام شد.

به منظور بهینه‌سازی پتانسیل پوشش‌دهی، الکتروپلیمریزاسیون در پتانسیل‌های مختلف ۰/۶، ۰/۹، ۱، ۱/۲ و ۱/۵ ولت در مقابل الکتروود نقره/کلرید نقره در محلول‌هایی شامل ۵ میلی‌لیتر اتانول، ۵ میلی‌لیتر آب، ۰/۲ گرم کربن فعال اکسید شده، ۰/۲ گرم نانولوله اکسید شده و ۲۵۰ میکرولیتر مونومر پیرول انجام شد. در این مرحله، زمان پوشش‌دهی ۱۰۰۰ ثانیه در نظر گرفته شد. بر اساس نتایج شکل ۱ قسمت a، پتانسیل ۱ ولت به عنوان پتانسیل پوشش‌دهی بهینه در نظر گرفته شد. اعمال پتانسیل‌های بالاتر به الکتروود کار بیش از یک مقدار مشخص منجر به لایه لایه شدن پوشش از سطح الکتروود می‌شود.

دیگر پارامتر اثرگذار بر کیفیت و مورفولوژی پوشش، مدت زمان اعمال پتانسیل به الکتروود کار می‌باشد. به منظور کنترل ضخامت پوشش تشکیل شده بر روی سطح الکتروود، زمان اعمال پتانسیل باید کنترل شود. ضخامت

ورودی GC شده و ترکیبات واجذب شدند و سپس با زمان نگهداشت ۳ دقیقه در دمای ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد تزریق شد.

برنامه دمایی روش GC

برای تعیین شرایط بهینه روش SPME، همچنین تعیین کمی و شناسایی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در نمونه‌های واقعی، از دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به محفظه تزریق انشعابی/غیرانشعابی، آشکارساز یونش شعله (FID) و ستون موئین HP-5 به طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۳۲ میلی‌متر و با ضخامت فیلم ۰/۲۵ میکرومتر استفاده شد. گاز نیتروژن (۹۹/۹۹۹ درصد)، به عنوان گاز حامل استفاده شد و سرعت جریان گاز حامل در ۰/۸ میلی‌لیتر بر دقیقه تنظیم شد. در مدت زمانی که فیبر برای واجذب آنالیت‌های جذب شده در محفظه تزریق دستگاه کروماتوگرافی گازی قرار داشت، محفظه تزریق انشعابی بسته بود. به عبارت دیگر، دستگاه کروماتوگرافی گازی در حالت غیرانشعابی کار کرد. چون در این حالت تمام نمونه وارد ستون می‌شود و حساسیت افزایش می‌یابد.

دمای ستون کروماتوگرافی گازی برای جداسازی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای به صورت زیر برنامه‌ریزی شد:

دمای اولیه آن در ۴۰ درجه سانتی‌گراد برای ۳/۵ دقیقه برنامه‌ریزی شد، سپس به ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد در سرعت ۳۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه، افزایش یافت و در این دما به مدت ۲۰ دقیقه نگه داشته شد. دمای محفظه تزریق و دمای آشکارساز به ترتیب در ۲۸۰ و ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد.

آنالیز نمونه‌های حقیقی

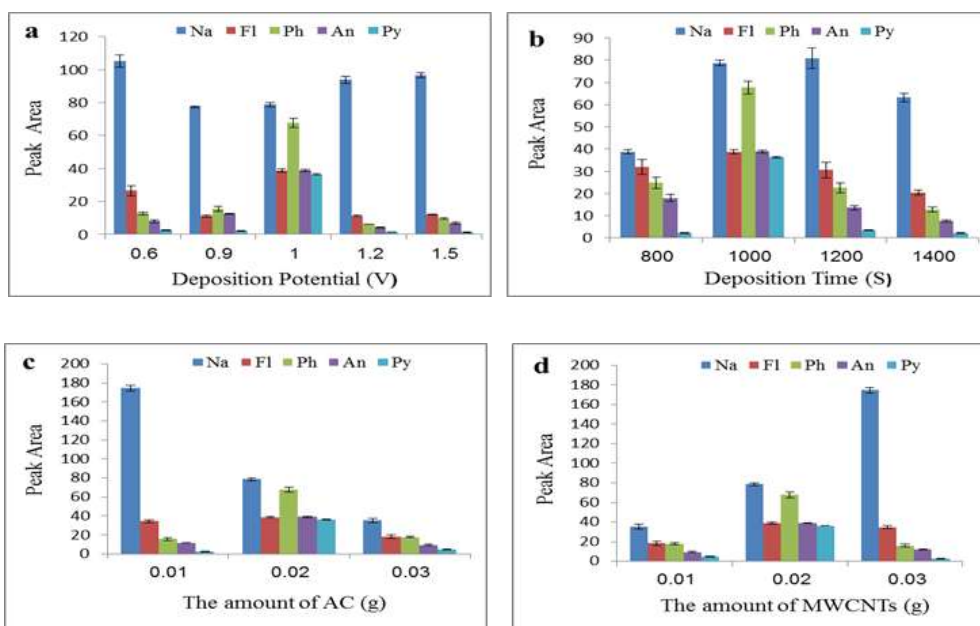
برای نشان دادن عملکرد روش پیشنهادی، از آن برای استخراج و تعیین غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در نمونه‌های مختلف چای (شامل چای سبز و چای سیاه) و سبزیجات (شامل کاهو، هویج، پیاز و ترب) استفاده شد. برای آماده‌سازی نمونه‌های چای، ابتدا آنها

در پتانسیل ثابت ۱ ولت (پتانسیل بهینه) و زمان ۱۰۰۰ ثانیه (زمان بهینه) انجام شد. پوشش‌های کامپوزیتی تهیه شده با مقادیر کمتر و بیشتر از ۲۵۰ میکرولیتر مونومر پیرویل چسبندگی کافی به سطح سیم را نداشتند. بنابراین، مقدار ۲۵۰ میکرولیتر مونومر پیرویل به عنوان مقدار بهینه تعیین شد که از چسبندگی بسیار خوبی به سطح سیم برخوردار بود.

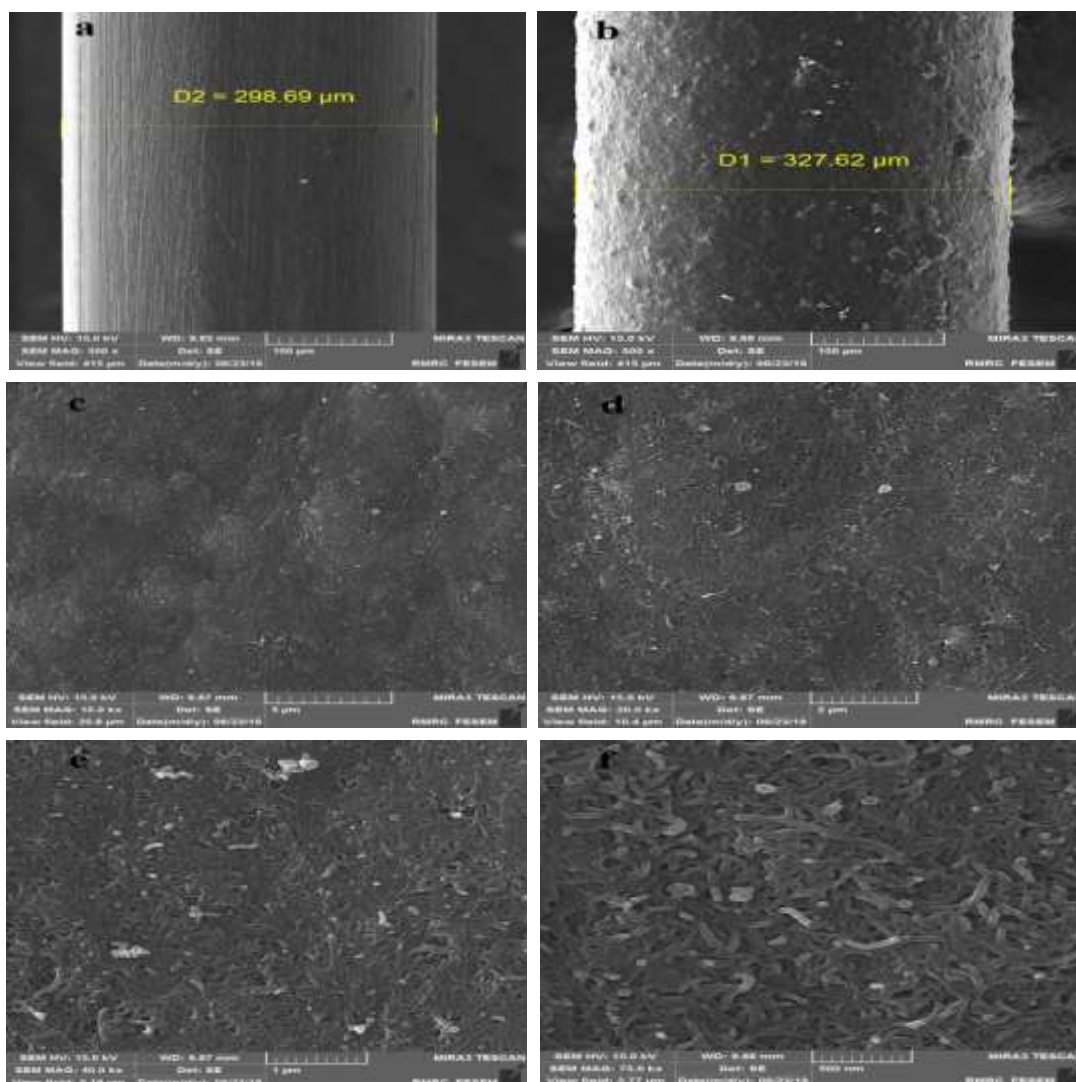
مقدار نانولوله کربنی و کربن فعال در توانایی پوشش برای جذب آنالیت‌ها نقش مهمی دارد، بنابراین پوشش‌هایی با مقادیر متفاوت نانولوله کربنی اصلاح شده و مقادیر متفاوت کربن فعال اصلاح شده (۰/۰۱، ۰/۰۲ و ۰/۰۳ گرم) تهیه شدند. طبق نتایج شکل ۱ قسمت‌های c و d، مقدار ۰/۰۲ گرم کربن فعال اکسید شده و ۰/۰۲ گرم نانولوله کربنی اکسید شده به عنوان مقدار مناسب در نظر گرفته شدند.

پوشش بر بازده استخراج اثر قابل توجهی دارد، یعنی افزایش ضخامت پوشش تا حد معینی باعث افزایش سطح تماس و افزایش بازده استخراج می‌شود. اما اگر زمان اعمال پتانسیل از یک حد مشخص بالاتر رود، چسبندگی پوشش و یکنواختی تشکیل آن بر روی سطح الکتروود کاهش می‌یابد، که این منجر به کاهش در بازده استخراج می‌شود. بنابراین برای بهینه‌سازی زمان پوشش‌دهی به منظور کنترل ضخامت کامپوزیت، الکتروپلیمریزاسیون در زمان‌های مختلف ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۴۰۰ ثانیه، در پتانسیل ثابت ۱ ولت (پتانسیل بهینه) انجام شد. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۱ قسمت b، زمان ۱۰۰۰ ثانیه به عنوان زمان پوشش‌دهی مناسب انتخاب شد.

به منظور بهینه‌سازی مقدار مونومر پیرویل، پوشش‌هایی با مقادیر متفاوت از این مونومر (۳۵۰-۷۰ میکرولیتر)، ۰/۰۲ گرم کربن فعال اکسید شده و ۰/۰۲ گرم نانولوله کربنی اکسید شده تهیه شدند. فرآیند الکتروپلیمریزاسیون



شکل ۱- اثر پارامترهای مؤثر بر فرآیند پوشش‌دهی (a) پتانسیل پوشش‌دهی (b) زمان پوشش‌دهی (c) مقدار کربن فعال (d) مقدار نانولوله کربنی



شکل ۲- تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح کامپوزیت با FESEM: (a) قبل از الکتروپوزیشن (سیم بدون پوشش) با بزرگ-نمایی 500x، بعد از الکتروپوزیشن (سیم با پوشش) با بزرگ-نمایی (b) 500x، (c) 10000x، (d) 20000x، (e) 40000x، (f) 75000x

سطح بزرگ دارد، که برای جذب و واجذب آنالیت‌ها مناسب می‌باشد. تصاویر SEM از سیم بدون پوشش و سیم پوشیده شده با کامپوزیت نشان می‌دهند که تحت شرایط بهینه ضخامت پوشش تقریباً ۲۹ میکرومتر می‌باشد.

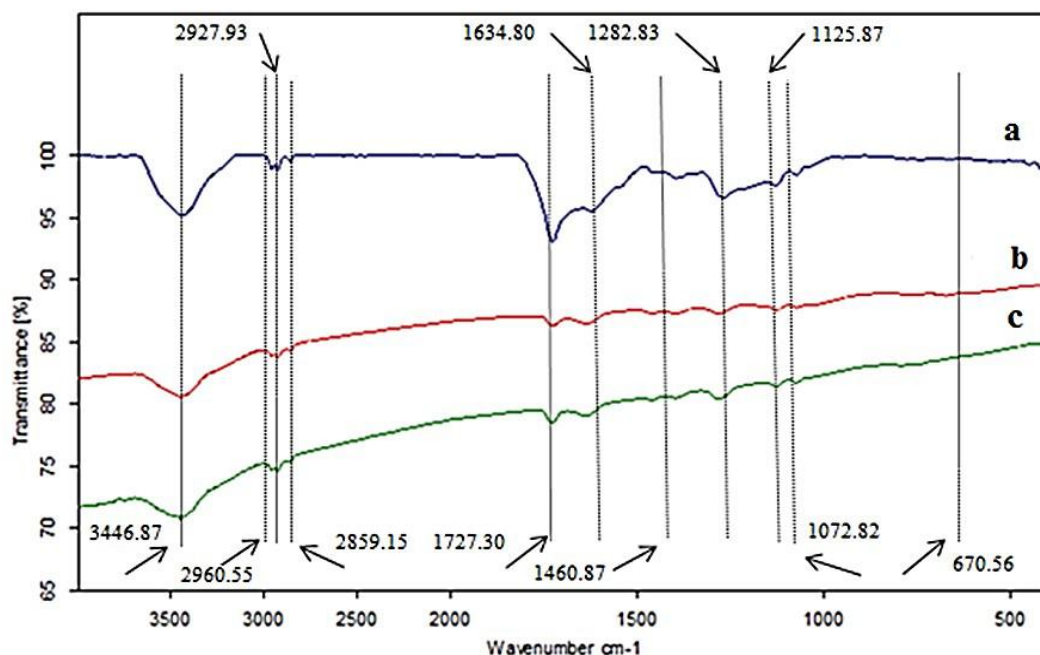
در طیف FTIR کربن فعال اکسید شده که در شکل ۳ قسمت a نشان داده شده است، پیک په‌ن در cm^{-1} ۱۷۲۸/۲۰ و پیک نوک تیز در cm^{-1} ۳۴۴۶/۱۸ به ترتیب به ارتعاشات کششی O-H و C=O اختصاص داده می‌شوند. همچنین، پیک‌ها در cm^{-1} ۱۶۳۳/۳۵ و cm^{-1}

ویژگی‌های پوشش کامپوزیتی پلی‌پیرول / نانولوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده / کربن فعال اصلاح شده حاصل از پوسته سخت فندق

تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی پوشش کامپوزیتی پلی‌پیرول / نانولوله کربنی اصلاح شده / کربن فعال اصلاح شده که در شکل ۲ با بزرگ‌نمایی‌های مختلف نشان داده شده‌اند، نشان می‌دهند که پوشش کامپوزیتی ساختاری مشبک مانند، متخلخل با مساحت

$1270/50^1$ به ترتیب به ارتعاشات کششی $C=C$ و $C-O$ نسبت داده می‌شوند. نوارهای جذبی در محدوده $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ معمولاً به دلیل ارتعاشات کششی $C-H$ آلیفاتیک می‌باشند. طیف FTIR نانولوله کربنی اکسید شده در شکل ۳ قسمت b نشان داده شده است. پیک در $3449/77\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش کششی $O-H$ نسبت داده می‌شود، در حالی که پیکها در $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش کششی $C-H$ آلیفاتیک مربوط می‌شوند. پیکها در $1728/89\text{ cm}^{-1}$ ، $1637/40$ و $1281/52$ به ترتیب به ارتعاشات کششی $C=O$ ، $C=C$ و $C-O$ اختصاص داده می‌شوند. در طیف FTIR کامپوزیت پلی-پیرو/ نانولوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده/ کربن فعال اصلاح شده (شکل ۳ قسمت c)، پیکها در $1634/80$ و $1460/87$ به ترتیب به دلیل ارتعاشات کششی $C=N$ و $C=C$ حلقه پیرول می‌باشد. پیک در

$1282/83$ به ترتیب به ارتعاشات کششی $C=O$ ، $C=C$ و $C-O$ اختصاص داده می‌شوند. در طیف FTIR کامپوزیت پلی-پیرو/ نانولوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده/ کربن فعال اصلاح شده (شکل ۳ قسمت c)، پیکها در $1634/80$ و $1460/87$ به ترتیب به دلیل ارتعاشات کششی $C=N$ و $C=C$ حلقه پیرول می‌باشد. پیک در



شکل ۳- طیف‌های FTIR کربن فعال اصلاح شده (a)، نانولوله کربنی اصلاح شده (b)، پوشش کامپوزیتی پلی‌پیرول/ نانولوله کربنی اصلاح شده (c)

بهینه‌سازی روش میکرواستخراج فاز جامد

فرآیند میکرواستخراج فاز جامد به دو مرحله تقسیم شد: مرحله استخراج و مرحله واجذبی، سپس هر مرحله جداگانه بهینه شد. روش طراحی آزمایش برای بهینه‌سازی مرحله استخراج استفاده شد، و مرحله واجذبی بر اساس روش تغییر یک متغیر در یک زمان بهینه شد. هم‌زدن محلول نمونه در طی استخراج نیز یک پارامتر مهم می‌باشد. چون هم‌زدن نمونه بازده و سرعت استخراج را از طریق افزایش انتقال جرم آنالیت‌ها از محلول آبی نمونه به فضای فوقانی، بهبود می‌بخشد. در نتیجه زمان رسیدن به تعادل کاهش می‌یابد. از این رو، برای تمام استخراج‌ها سرعت هم‌زدن در حداکثر مقدار خود تنظیم گردید. بنابراین، در همه استخراج‌ها سرعت هم‌زدن ثابت بود.

بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر فرآیند واجذبی

برای اطمینان از واجذب کامل آنالیت‌های هدف و پرهیز از اثر حافظه، اثر دمای واجذبی و زمان واجذبی مورد مطالعه قرار گرفت. واجذب ناقص آنالیت‌ها بازده را کاهش می‌دهد، تکرارپذیری روش را تحت تأثیر قرار می‌دهد و همچنین سبب اثر حافظه یا انتقال^۱ می‌شود. برای جلوگیری از هر گونه تخریب حرارتی آنالیت‌ها و همچنین هر گونه آسیب احتمالی پوشش کامپوزیتی واجذبی‌ها در محدوده دمایی ۳۰۰-۲۲۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۴ قسمت a، دمای ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای واجذبی بهینه انتخاب شد. زمان واجذبی کافی یک فاکتور مهم برای جلوگیری از اثر انتقال می‌باشد. بدین منظور، واجذبی‌ها در بازه زمانی ۵-۱ دقیقه انجام شد. طبق نتایج شکل ۴ قسمت b، زمان ۵ دقیقه به عنوان زمان واجذبی بهینه انتخاب شد. بازده واجذبی با تزریق دوباره فیبر بلافاصله بعد از تجزیه و تحت شرایط واجذبی بهینه مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج، بعد از ۵ دقیقه واجذبی اثرات باقی‌مانده‌ای مشاهده نشد.

همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، بهترین مدل پیشنهادی توسط نرم‌افزار برای نفتالن مدل خطی و برای سایر آنالیت‌ها مدل درجه دوم است. زیرا p -value مدل‌های پیشنهادی کمتر از ۰/۰۵ است، که نشان‌دهنده قابل اعتماد بودن مدل‌ها است. برای تفسیر برهم‌کنش‌های بین متغیرها از نمودارهای گرافیکی سه بعدی استفاده شد. این نمودارها رابطه پاسخ‌ها با سطوح قابل آزمایش هر متغیر را تجسم می‌کنند. نمودارهای سه بعدی (منحنی‌های سطح پاسخ) برای استخراج نفتالن، فنانترون و پیرن مربوط به مهمترین متغیرهای آنها در شکل ۵ نشان داده شده است. طبق این نمودارها مهمترین متغیرهای اثرگذار روی استخراج نفتالن زمان و دما، فنانترون و پیرن زمان و مقدار نمک می‌باشد. همچنین منحنی‌های سطح پاسخ نشان داده شده در شکل ۶ و ۷ به ترتیب مربوط به برهم‌کنش بین متغیرها در استخراج فلورن و آنتراسن می‌باشد، که هر سه متغیر دما، زمان و مقدار نمک بر روی استخراج این دو آنالیت اثرگذار هستند.

اعتبارسنجی روش

در این مرحله مهمترین ارقام شایستگی یک روش تجزیه‌ای از جمله محدوده دینامیک خطی، دقت به لحاظ تکرارپذیری و حد تشخیص مورد ارزیابی قرار گرفتند و تعیین شدند. بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۲ و منحنی‌های کالیبراسیون بدست آمده، نفتالن در گستره ۸-۰/۵ میکروگرم بر لیتر، آنتراسن و پیرن در گستره ۱۰-۲ میکروگرم بر لیتر و فلورن و فنانترون در گستره ۱۵-۲ میکروگرم بر لیتر خطی بودند و دارای ضریب همبستگی مناسب می‌باشند. همچنین طبق نتایج حاصله تحت شرایط بهینه، درصد انحراف استاندارد نسبی سطوح زیر پیک آنالیت‌های موردنظر بین ۰/۵ تا ۸/۶ درصد متغیر است و حدود تشخیص آنالیت‌های هدف بین ۰/۰۹-۰/۰۶ می‌باشد.

¹ Carryover

GC-MS. *Microchemical Journal* 2016;124: 36-44.

8- Ke Y, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in leather products using solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *Microchemical Journal*. 2014;112: 159-163.

9- Zhao S, et al. Electrochemical preparation of polyaniline-polypyrrole solid-phase microextraction coating and its application in the GC determination of several esters. *Talanta*. 2013;117:146-151.

10- Sun M, et al. CNT-TiO₂ coating bonded onto stainless steel wire as a novel solid-phase microextraction fiber. *Talanta*. 2013;114:60-65.

11- Stanis E, Werner J, Matusiewicz H. Task specific ionic liquid-coated PTFE tube for solid-phase microextraction prior to chemical and photo-induced mercury cold vapour generation. *Microchemical Journal*. 2014;114:229-237.

12- Li QL, et al. In situ hydrothermal growth of ytterbium-based metal-organic framework on stainless steel wire for solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental samples. *Journal of Chromatography A*. 2015;1415:11-19.

13- Li C, Shi G. Synthesis and electrochemical applications of the composites of conducting polymers and chemically converted graphene. *Electrochimica Acta*. 2011; 56(28):10737-10743.

14- Amanzadeh H, Yamini Y, Moradi M. Zinc oxide/polypyrrole nanocomposite as a novel solid phase microextraction coating for extraction of aliphatic hydrocarbons from water and soil samples. *Analytica Chimica Acta*. 2015;884:52-60.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از همکاری مسئولین و کارشناسان آزمایشگاهی دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان بابت انجام این کار تحقیقاتی مراتب تشکر را داشته باشند.

References

1- Arthur CL, Pawliszyn J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical chemistry*. 1990;62(19):2145-2148.

2- Aziz Zanjani MO, Mehdinia A. Electrochemically prepared solid-phase microextraction coatings-a review. *Analytica chimica acta*. 2013;781:1-13.

3- Ghaemi F, Amiri A, Yunus R. Methods for coating solid-phase micro extraction fibers with carbon nanotubes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2014;59:133-143.

4- Pawliszyn J. *Handbook of solid phase microextraction*. Elsevier. 2011.

5- Asadollahzadeh H, Noroozian E, Maghsoudi S. Solid-phase microextraction of phthalate esters from aqueous media by electrochemically deposited carbon nanotube/polypyrrole composite on a stainless steel fiber. *Analytica Chimica Acta*. 2010; 669(1-2):32-38.

6- Amanzadeh H, et al. Determination of phthalate esters in drinking water and edible vegetable oil samples by headspace solid phase microextraction using graphene/polyvinylchloride nanocomposite coated fiber coupled to gas chromatography-flame ionization detector. *Journal of Chromatography A*. 2016;1465:38-46.

7- Conti R, et al. At-line characterisation of compounds evolved during biomass pyrolysis by solid-phase microextraction SPME-

- ptian Journal of Petroleum. 2016;25(1): 107-123.
- 22- Bagheri H, Babanezhad E, Eshaghi A. An aniline-based fiber coating for solid phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water. followed by gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A. 2007;1152 (1-2):168-174.
- 23- Cacho JJ, et al. Use of headspace sorptive extraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in herbal infusions. Journal of Chromatography A. 2014;1356:38-44.
- 24- Rahimi M, Noroozian. Frits coated with nano-structured conducting copolymer for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples and liquid chromatographic analysis. Talanta. 2014;123:24-32
- 25- Callao MP. Multivariate experimental design in environmental analysis. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2014;62: 86-92.
- 26- Mousavi L, Tamiji Z, Khoshayand MR. Applications and opportunities of experimental design for the dispersive liquid-liquid microextraction method-A review. Talanta. 2018;190:335-356.
- 27- Bezerra MA, et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. Talanta. 2008;76(5):65-77.
- 28- Bagheri H, Mir A, Babanezhad E. An electropolymerized aniline-based fiber coating for solid phase microextraction of phenols from water. Analytica Chimica Acta. 2005;532(1):89-95.
- 29- Li J, Xu H. A novel polyaniline/polypyrrole/graphene oxide fiber for the determination of volatile organic compounds in
- 15- Sarafraz Yazdi A, et al. Headspace solid phase microextraction of volatile aromatic hydrocarbons using a steel wire coated with an electrochemically prepared nanocomposite consisting of polypyrrole, carbon nanotubes, and titanium oxide. Microchimica Acta. 2015;182(1-2):217-225.
- 16- Kazemipour M, Behzadi M, Ahmadi R. Poly (o-phenylenediamine-co-o-toluidine)/modified carbon nanotubes composite coating fabricated on a stainless steel wire for the headspace solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. Microchemical Journal. 2016;128: 258-266.
- 17- Flores-Cano J, et al. Overall adsorption rate of metronidazole, dimetridazole and diatrizoate on activated carbons prepared from coffee residues and almond shells. Journal of environmental management. 2016; 169:116-125.
- 18- Nazari G, Abolghasemi H, Esmaili M. Batch adsorption of cephalixin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2016;58:357-365.
- 19- Kazemipour M, et al. Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone. Journal of Hazardous Materials. 2008;150(2):322-327.
- 20- Singh N, Balomajumder C. Simultaneous removal of phenol and cyanide from aqueous solution by adsorption onto surface modified activated carbon prepared from coconut shell. Journal of water process engineering. 2016;9:233-245.
- 21- Abdel-Shafy HI, Mansour MSM. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. Egy-

- 32- Wei S, et al. Fabrication of a polymeric composite incorporating metal-organic framework nanosheets for solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples. *Analytica Chimica Acta*. 2017;971:48-54.
- 33- Yazdi MN, Yamini Y, Asiabi H. Multiwall carbon nanotube-zirconium oxide nanocomposite hollow fiber solid phase microextraction for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, coffee and tea samples. *Journal of Chromatography A*. 2018;1554:8-15.
- headspace gas of lung cell lines. *Talanta*. 2017;167:623-629.
- 30- Behzadi M, Mirzaei M, Daneshpajoo M. Carbon nanotubes/poly-ortho-aminophenol composite as a new coating for the headspace solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Analytical Methods*. 2014;6(23):9234-9241.
- 31- Jia-Jian D, et al. Controllable Growth of Nanoporous Metal Oxide Composites on Nickel-Titanium Alloy Fibers for Solid-Phase Microextraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. 2017;45(11): 1662-1668.

Extraction and Determination of Group of Volatile Organic Compounds by Headspace-Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography in Tea and Vegetable Samples

Mahboobeh Deghani¹, Maryam Kazemipour*², Mehdi Ansari³, Mehdi Shahidi⁴

1-PhD Student, Department of Analytical Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran

2-Professor, Department of Analytical Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran

3-Professor, Department of Drug and Food Control, Faculty of Pharmacy, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

4-Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran

* Corresponding Author: maryam_kazemipour@yahoo.com

Received: 8/11/2021, Accepted: 18/12/2021

Abstract

In this study, a composite coating of polypyrrole/modified multiwalled carbon nanotubes/modified activated carbon prepared from hazelnut shells (PPy/MWCNTs/AC), was electrochemically synthesized and used for analyzing a group of volatile aromatic hydrocarbons in tea and vegetable samples. In order to obtain an adherent and stable composite coating, the effective parameters on electrodeposition process were optimized using the one-variable-at-a-time procedure, as well as the effective parameters in the desorption step of analytes was performed by this method. Based on the results, the deposition potential of 1 V, the deposition time of 1000 seconds, the desorption temperature of 280 °C and the desorption time of 5 minutes were considered as the optimal values. To optimize the effective parameters in the extraction stage, the experimental design was used. Finally, the extraction temperature was 25 °C, the extraction time was 30 minutes and the amount of salt was 10%. The calibration curve for each analyte in a range was linear as follows: 2–15 µg/L (fluorene and phenanthrene), 2–10 µg/L (anthracene and pyrene) and 0.5-8 µg/L (naphthalene). Under the optimized conditions, the amounts of the detection limits (LODs) calculated at S/N proportion of 3, were varied from 0.06 to 0.9 µg/L. The RSDs% of the peak areas ranged between 0.5 and 8.6%.

Keywords: Composite Adsorbent, Polypyrrole, Carbon Nanotubes, Aromatic Hydrocarbons, Solid Phase Microextraction, Gas Chromatography