

# اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری و بهینه‌سازی با طرح دی-اِپتیمال برای پیش‌تغلیظ و جداسازی مخلوط اسنافتن و پیرن با نانوذرات فریت کبالت اصلاح شده با آسپارتیک اسید

جواد ذوالقرنین\*، شهاب فشکی و سعیده درمنکی فراهانی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، اراک، ایران

**چکیده:** یک روش استخراج ساده، ارزان، و حساس با فاز جامد مغناطیسی (MSPE) برای پیش‌تغلیظ دو هیدروکربن آروماتیک چند حلقه‌ای (اسنافتن و پیرن) از نمونه آبی مورد استفاده قرار گرفت. بدین منظور نانوذرات کبالت فریت از طریق روش هم‌رسوبی تهیه و با پلی‌آسپارتیک اسید اصلاح گردید. ساختار جاذب با استفاده از روش‌های FT-IR، پراش پرتو ایکس XRD و تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) تجزیه و تحلیل شد. از طرح دی-اِپتیمال برای بهینه‌کردن عوامل اصلی تاثیرگذار بر شرایط استخراج استفاده شد. شرایط بهینه حاصل از این طرح عبارت‌اند از:  $pH=3$ ، مقدار جاذب ۱۵ میلی‌گرم، غلظت اولیه اسنافتن و پیرن به ترتیب ۱۵۰ و ۴۰۰ میکروگرم بر لیتر. انحراف استاندارد نسبی روش استخراج برای اسنافتن و پیرن برای ۹ مرتبه تکرار و محلول ۵۰ میکروگرم بر لیتر اسنافتن و پیرن به ترتیب برابر با ۲/۹ و ۳/۱٪ می‌باشد. در ضمن حد تشخیص اسنافتن و پیرن با ۹ مرتبه تکرار به ترتیب برابر با ۳۴ و ۲۵ میکروگرم بر لیتر و حد کمی برابر با ۸۴ و ۱۱۴ میکروگرم بر لیتر محاسبه گردید. در نهایت روش استخراج برای اندازه‌گیری چهار نمونه آبی از جمله آب شرب شهری، آب چاه، آب رودخانه و فاضلاب شهری مورد استفاده قرار گرفت که نشان داده شد هر چه ماتریکس نمونه پیچیده‌تر باشد می‌تواند اثر منفی محسوسی روی دقت و میزان پیش‌تغلیظ داشته باشد.

**کلمات کلیدی:** استخراج فاز جامد، اسنافتن، پیرن، طراحی دی-اِپتیمال، فریت کبالت، نانوذرات، نانومواد مغناطیسی

**KEYWORDS:** Acenaphthene, D-optimal design, Cobalt ferrite, Nanoparticles, Magnetic nanoparticles, Pyrene, solid phase extraction

## مقدمه

وجود دارند و به صورت خالص معمولاً جامداتی بی‌رنگ تا سفید یا زرد کم‌رنگ بوده و در رنگ‌سازی، ساخت پلاستیک‌ها، آفت‌کش‌ها و آسفالت‌جاده‌ها به کار می‌روند [۱]. از جمله این ترکیبات

هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) ترکیباتی شامل دو یا چند حلقه آروماتیک به هم جوش خورده هستند که به صورت ایزومرهای مختلفی و اغلب به صورت مخلوط‌های پیچیده

+E-mail: j-zolgharnein@araku.ac.ir

\* عهده‌دار مکاتبات

(1) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

مشکلات متعددی از جمله سرطان نمایند [۱۸-۸]. حال به دلیل وجود هیدروکربن‌های آروماتیک چند تایی در نمونه‌ها، نیاز به اندازه‌گیری همزمان آنها می‌باشد. به همین منظور در این پژوهش از مخلوط دوتایی اسنافتن و پیرن برای جداسازی و اندازه‌گیری همزمان استفاده شده است. اسنافتن ترکیبی آلی متشکل از یک نفتالن با یک اتیلن که پل زده از کربن ۱ به ۸ (شکل ۲) و جزئی از نفت خام و محصول احتراق است که ممکن است در طی آتش سوزی‌های طبیعی تولید و در محیط آزاد شود [۱۸]. انتشار گازهای گلخانه‌ای از پالایش نفت، تقطیر قطران زغال سنگ، احتراق زغال سنگ، و موتورهای سوخت دیزل از عوامل اصلی ایجاد اسنافتن برای محیط زیست هستند. اسنافتن به عنوان یک واسطه شیمیایی و در تهیه رنگ‌ها، آفت کش‌ها و مواد دارویی استفاده می‌شود و ممکن است از طریق پساب‌های تولیدی و دفع ضایعات تولیدی به محیط زیست رها شود [۱۸]. به دلیل استفاده گسترده از اسنافتن در انواع محصولات، اسنافتن ممکن است از طریق دفن زباله، تاسیسات تصفیه فاضلاب شهری و زباله سوزها نیز به محیط زیست منتشر شود [۱۸]. اسنافتن برای موجودات آبی بسیار سمی است و اثرات طولانی مدت در محیط آبی دارد و باعث بیماری قلبی عروقی و آسیب چشمی و پوستی در انسان می‌گردد [۱۸]. پیرن نیز ترکیبی آلی متشکل از ۴ حلقه به هم جوش خورده بنزن (شکل ۳) و ناشی از سوختن ناقص ترکیبات آلی است. پیرن در صنایع رنگ و پتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد. پیرن برای کلیه ها و کبد بسیار زیان آور است. با توجه به ویژگی‌های خطرناک این مواد، شناسایی تعیین ترکیبات آروماتیک چندحلقه‌ای یک مسئله مهم تجزیه‌ای به شمار می‌رود. مشکل اصلی در اندازه‌گیری PAHs، غلظت خیلی کم آنها و پیچیدگی بافت محیطی آنهاست، در نتیجه فرایند پیش تغلیظ و پیش جداسازی برای رسیدن به حساسیت و گزینش پذیری مورد نیاز ضروری بنظر می‌رسد. نمونه برداری و آماده‌سازی نمونه بخش‌های جدا ناپذیر یک فرآیند تجزیه‌ای هستند. آماده‌سازی نمونه یک مرحله مهم در انجام تجزیه کمی و کیفی است و بر حسب اینکه حالت فیزیکی نمونه جامد، مایع و یا گاز باشد، شامل روش‌های مختلفی می‌شود. همچنین بسته به روش‌های اندازه‌گیری آنالیت، روش‌های آماده‌سازی نمونه می‌توانند بسیار متفاوت باشند.

می‌توان به نفتالن<sup>۱</sup>، اسنافتن<sup>۲</sup>، آنتراسن<sup>۳</sup>، فلورن<sup>۴</sup>، فلورانتن<sup>۵</sup>، فنانترن<sup>۶</sup>، بنزو[*a*]پیرن<sup>۷</sup> و غیره اشاره نمود [۲، ۳]. این هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای<sup>۸</sup> دسته بزرگی از مواد سرطانزهای محیطی هستند که در همه جا به عنوان آلاینده‌های محیطی از جمله آب، هوا و خاک دیده می‌شوند و بواسطه مقاومشان در محیط‌های مختلف برای سلامتی انسان مضر هستند [۴-۲]. از آنجایی که این مواد از حوادث طبیعی نظیر آتش سوزی جنگل‌ها، فعالیت‌های آتشفشانی و همچنین از فرایندهای ناقص سوخت‌های فسیلی، کوره‌های متالوژی و غیره حاصل می‌شوند، لذا به صورت گسترده‌ای در محیط پراکنده‌اند [۵]. بغیر از مقادیر کمی که ناشی از منابع ژئوشیمیایی و طبیعی بوده است، بیشتر ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای معمولاً از منابع انسانی تولید می‌شوند. دودکش‌های صنعتی، آگروز اتومبیل‌ها، زباله سوزها و وسایل گرم‌کننده خانگی از منابع مهم آلودگی هوا توسط PAHs می‌باشد. آلودگی قابل توجه ناشی از منابع نفتی می‌تواند به علت ترکیب لوله‌های نفتی، پوسیدگی تانکرها، نشت مخازن سطحی و یا حتی زیر زمینی و اتفاقات متعدد دیگری که اغلب در تولید و انتقال مواد نفتی رخ میدهد می‌باشد. علاوه بر این، این آلودگی می‌تواند بطور طبیعی و به خاطر نفوذ نفت از مخازن زیر زمینی نفت و گاز به سطوح فوقانی نیز بوجود آید [۶]. به دلیل فشار بخار پایین بسیاری از این ترکیبات اغلب به صورت آئروسول در هوا معلق هستند. هوا همیشه در ارتباط با آب و خاک است، به نحوی که آلودگی هر منبع قابل انتقال به دیگری می‌باشد. هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای قادرند بر اثر ریزش مستقیم نزولات آسمانی یا جریان‌های سطحی وارد دریاها و محیط‌های آبی شوند [۷]. علاوه بر این، این ترکیبات ممکن است از طریق تصفیه پساب‌های صنعتی، نشت نفت، انباشت زباله‌های شهری، انهدام نامناسب بقایای روغن موتور وارد آب‌های سطحی شوند. این ترکیبات از قابلیت انباشتگی<sup>۹</sup> زیستی در بافت چرب موجودات زنده از طریق زنجیره غذایی برخوردارند. برای آب‌ها حد مجاز این ترکیبات چند در قسمت در بیلین می‌باشد، در صورتی که این مقادیر در آب‌های بسیار آلوده به حد قسمت در میلیون نیز می‌رسد. این ترکیبات سمی و سرطان‌زا می‌باشند و قادرند از طریق زنجیره غذایی وارد بدن انسان شده و به مرور زمان تجمع یافته و پس از آنکه به غلظت مشخصی رسیدند ایجاد

(۱) Naphthalene  
(۳) Anthracene  
(۵) Fluoranthene  
(۷) Banzo a Pyrene  
(۹) Accumulation

(۲) Acenaphthene  
(۴) Flourene  
(۶) Phenanthrene  
(۸) Poly Cylic Aromatic Hydrocarbons

و دستگاه پراش اشعه ایکس با مدل spectrum Bruker D8 Advance استفاده گردید. برای پردازش و تحلیل داده‌ها نرم افزارهای Design expert نسخه ۷ بکار گرفته شد. برای مخلوط کردن جاذب و محلول حاوی ترکیبات چند حلقه ای آروماتیک از همزن مکانیکی ساخت شرکت آزا طب آزما استفاده شد.

### تهیه پلی آسپارتیک اسید

در یک لوله آزمایش، ابتدا ۲/۵ گرم از آسپارتیک اسید و ۰/۵ میلی لیتر اسید فسفریک ریخته و سپس آن در حمام روغن سیلیکون تحت دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد و جو گاز نیتروژن به مدت ۶ ساعت قرار داده می‌شود. رنگ پودر آسپارتیک اسید ابتدا سفید و در حین گرما دادن قهوه‌ای کم رنگ (شکل ۱) و در انتهای زمان حرارت دهی شیری رنگ می‌شود. سپس آنرا چندین مرتبه با آب و متانول داغ شستشو داده شد. در مرحله بعد برای آبکافت آن به ازای هر ۳ گرم از ماده بدست آمده ۱/۴ گرم سود و ۲۰ میلی لیتر آب ریخته شد. محلول آب و سود و پلی آسپارتیک اسید را حتما باید داخل حمام یخ قرار گیرد تا واکنش کامل شود. در این مرحله محلول باید به رنگ نارنجی درآید. بعد از دو ساعت ۳۰۰ میلی لیتر متانول قطره قطره داخل محلول ریخته تا رسوب سفید- شیری رنگ تشکیل شود. بعد از این مرحله رسوب توسط کاغذ صافی جدا و خشک شد (شکل ۱) [۲۳].

### تهیه فریت کبالت اصلاح شده با پلی آسپارتیک اسید (PAS)

۱۰۰ میلی گرم پلی آسپارتیک اسید و ۳۹۶ میلی گرم  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و ۸۸۰ میلی گرم از  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  را داخل ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر که با جریان گاز ازت عاری از اکسیژن شده حل می‌شود. در مرحله بعد ۴ میلی لیتر سود ۵ مولار به محلول اضافه شد و دو ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد همزده می‌شود. بعد از گذشت این زمان جاذب توسط آهنربا جدا و سه مرتبه توسط آب مقطر شستشو داده شده است [۲۳-۲۹]. پلی آسپارتیک اسید به دلیل داشتن گروه کربوکسیلی به راحتی می‌تواند با اتم آهن نانو ذره پیوند شیمیایی دهد و سطح نانو ذره فریت کبالت را اصلاح کند [۲۹-۲۴].

### روش کار

برای هر آزمایش ۲۵۰ میلی لیتر محلول هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای با غلظت و pH مشخص با مقدار مشخص از نانو ذرات فریت کبالت اصلاح شده با پلی آسپارتیک اسید توسط همزن مکانیکی هم زده شد.

این فرآیند تاثیر مستقیمی بر صحت، دقت و حد تشخیص<sup>۱</sup> دارد و اغلب محدود کننده سرعت فرآیند تجزیه‌ای، به ویژه در اندازه‌گیری مقادیر کم می‌شود [۱۹]. از روش‌های آماده سازی نمونه دو مرحله استخراج و تغلیظ (اصطلاح متداول برای اندازه‌گیری در مقادیر بسیار کم<sup>۲</sup>: پیش تغلیظ<sup>۳</sup>) نمونه سهم بیشتری را به خود اختصاص می‌دهند و GC، HPLC، فلوئورسانسی و UV-Vis از جمله فنون دستگاهی مناسب گزارش شده برای آنالیز این نمونه‌ها است [۱۹، ۲۰]. در این میان اندازه‌گیری به روش UV-Vis علاوه بر سادگی و سهولت بکارگیری، آلودگی‌های حاصل از کار با آن به مراتب کمتر از روش‌های کروماتوگرافی است [۲۱، ۲۲]. در تجزیه مقادیر بسیار کم، برخی فنون دستگاهی به دلیل عدم برخورداری از حد آشکارسازی مناسب، مستقیماً قابل استفاده نیستند، بنابراین انجام یک مرحله پیش تغلیظ قبل از اندازه‌گیری‌های دستگاهی ضروری است. استخراج فاز جامد نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت اصلاح شده با پلی آسپارتیک اسید به عنوان یکی از مهم‌ترین روش‌های استخراج در این مطالعه استفاده شد. مزیت استفاده از جاذب مناسب به عنوان فاز جامدی برای انجام عمل استخراج در این است که پیش تغلیظ با جاذب علاوه بر کارآمدی لازم، نسبت به سایر روشهای مرسوم (مانند استخراج مایع-مایع، استخراج نقطه ابری و ..) نیازی به استفاده از مقادیر نسبتاً زیادی از حلال‌های آلی بالقوه خطرناک ندارد، در مدت زمان کوتاه تری پیش تغلیظ قابل انجام است و مرحله واجدبی با حلال به مراتب از مرحله پاکسازی مورد نیاز برای استخراج نقطه ابری ساده تر است.

### بخش تجربی

#### مواد، وسایل و نرم افزارهای مورد نیاز

کلیه مواد استفاده شده در این تحقیق دارای درجه خلوص تجزیه ای و از شرکت مرک خریداری شده اند. محلول‌ها و رقیق سازی با استفاده از آب دوبار تقطیر انجام شده است. نانو ذرات فریت کبالت اصلاح شده با پلی آسپارتیک اسید توسط روش هم‌رسوبی سنتز گردید [۲۳]. برای تنظیم pH از محلول‌های ۰/۱ مول بر لیتر NaOH و HCl استفاده و با دستگاه pH متر مدل ۷۴۴ شرکت Metrohm اندازه‌گیری شد. برای ارزیابی ساختار جاذب از دستگاه طیف سنج مادون قرمز Unicam-Galaxy series FT-IR 5000 و میکروسکوپ الکترون روبشی SEM مدل (VEGA\TESCAN)

(۱) Limit of Detection (LOD)

(۳) Preconcentration

(۲) Trace

$A_1$  و  $A_2$  به ترتیب جذب در طول موج گونه اول و دوم،  $C_A$  و  $C_P$  به ترتیب غلظت اسنافتن و پیرن،  $\varepsilon$  ضرایب جذب بدست آمده از نمودارهای استاندارد محلولهای استاندارد و  $b$  عرض سل کوآرتز می‌باشد. برای این منظور، ۵۰ میلی لیتر محلول اسنافتن از غلظت‌های ۰/۴ تا ۲۰ میلی گرم بر لیتر و ۵۰ میلی لیتر محلول پیرن از غلظت ۲ تا ۲۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد. سپس هر کدام از نمونه‌ها را در طول  $\lambda_{max}$  برابر با ۲۲۹ و ۲۹۳ که بترتیب برای اسنافتن و پیرن اندازه‌گیری کرده و مقدار جذب محلول آن‌ها را یک بار در طول موج خودشان و بار دیگر در طول موج دیگری ثبت و منحنی استاندارد برای آنها رسم شد [۳۸،۳۹]. در مرحله بعد با استفاده از معادلات ۱ تا ۴ مقدار ضریب جذب مولی (غلظت تبدیل به مول شد) و معادله هر کدام را به صورت مجزا برای هر یک از اجزا در طول موج مربوطه و در طول موج جز دیگری بدست آمد.

## نتیجه‌ها و بحث

### تعیین ضریب جذب از مخلوط دو تایی

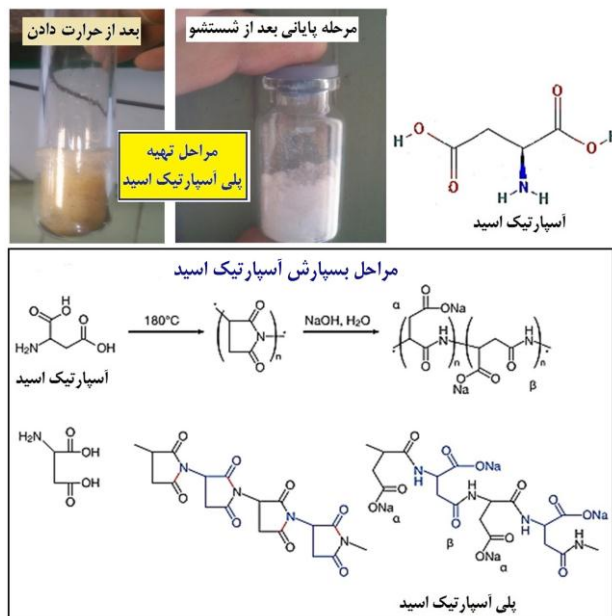
نمودار استاندارد هر آنالیت در طول موج مربوط به خود و دیگری در شکل ۲ آورده شده است. در ضمن حد تشخیص دو آنالیت اسنافتن و پیرن بنابر نسبت سه برابری انحراف استاندارد ۹ بار اندازه‌گیری جذب محلول شاهد<sup>۱</sup> در بیشینه طول موج جذبی آنالیت موردنظر به شیب معادله خط نمودار استاندارد آن به ترتیب برابر با ۳۴ و ۲۵ میکروگرم بر لیتر محاسبه شد [۴۰]. علاوه بر این، حد کمی این اندازه‌گیری‌ها به ترتیب برابر با ۱۱۴ و ۸۴ میکروگرم بر لیتر شد. محدوده خطی برای اسنافتن ۰/۴-۲۰ و برای پیرن ۲-۲۰ میلی گرم بر لیتر با انحراف استاندارد نسبی به ازای مقدار ۵ میلی گرم بر لیتر برای هر دو آنالیت ۲/۹ و ۳/۱ بدست آمد [۳۶،۳۷].

$$A_{229} = 14875C_P + 7821C_A \quad (5)$$

$$A_{293} = 1784C_P + 9847C_A \quad (6)$$

### بررسی مشخصات نانوذرات فریت کبالت و فریت کبالت عامل دار شده با پلی آسپارتیک اسید

نانو مواد از جمله نانو ذرات اکسید فلزی، نسبت به مواد دیگر دارای ظرفیت جذب بالاتر برای حذف آلاینده‌ها می‌باشند. به هر حال نانو ذرات اکسید آهن، با مساحت سطح زیاد، برای جذب ترکیبات آلی،



شکل ۱- مراحل تهیه پلی آسپارتیک اسید

در pH اسیدی گروه‌های عاملی پلی آسپارتیک اسید بار مثبت به خود گرفته و به دلیل ساختار حلقه‌های بنزن در ترکیبات آروماتیک که خاصیت الکترون دهنده می‌تواند به راحتی جذب گروه‌های عاملی جاذب شوند. سپس نمونه‌ها در مجاورت آهن‌با قرار گرفت و جاذب از نمونه جمع شده و توسط ۴ میلی لیتر حلال واجذب (نرمال هگزان) جدا و مورد اندازه‌گیری قرار گرفت [۳۳-۳۴، ۸۰]. برای اندازه‌گیری از روابط بدست آمده توسط رسم نمودار استاندارد و بدست آمدن ضریب جذبها (E) استفاده شد. طیف‌های جذبی اسنافتن و پیرن در شکل ۲ آمده است. در این مورد طیف جذبی دو گونه اسنافتن و پیرن با هم همپوشانی دارند و هیچ کدام از دو ترکیب را نمی‌توان بدون مزاحمت دیگری اندازه‌گیری کرد. بنابراین، لازم است یک دستگاه معادله دو مجهولی تشکیل داد و آن‌ها را با یکدیگر حل کرد [۳۴-۳۶]. این دستگاه دو معادله و دو مجهول به شکل زیر است و برای  $C_A$  و  $C_P$  حل می‌شود [۳۸-۳۶].

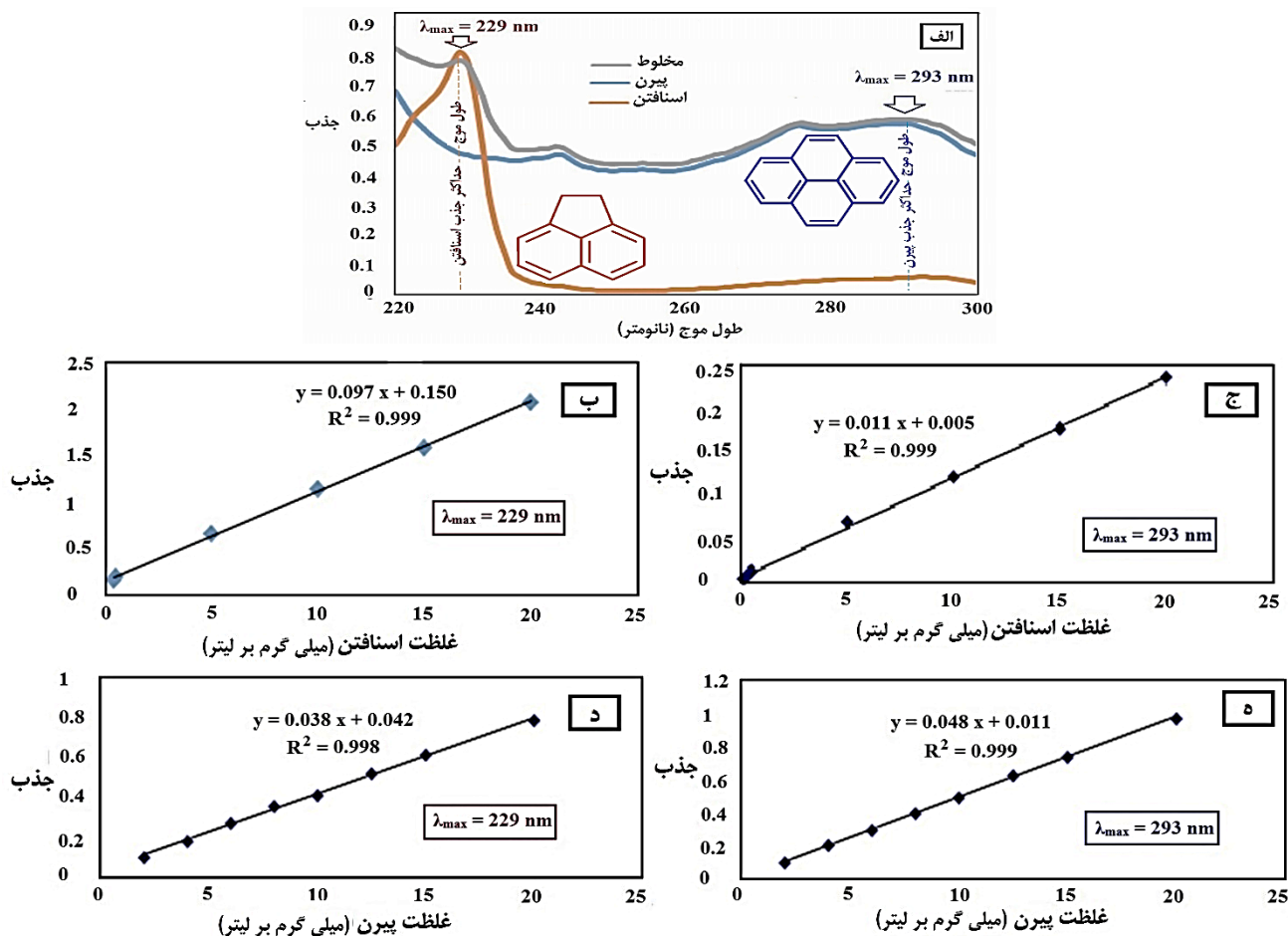
$$A_1 = \varepsilon_{A1} b C_A + \varepsilon_{P1} b C_P \quad (1)$$

$$A_2 = \varepsilon_{A2} b C_A + \varepsilon_{P2} b C_P \quad (2)$$

$$C_A = \frac{A_1 - \varepsilon_{P1} b C_P}{\varepsilon_{A1} b} \quad (3)$$

$$C_P = \frac{A_2 - \varepsilon_{A2} b C_A}{\varepsilon_{P2} b} \quad (4)$$

(۱) Blank

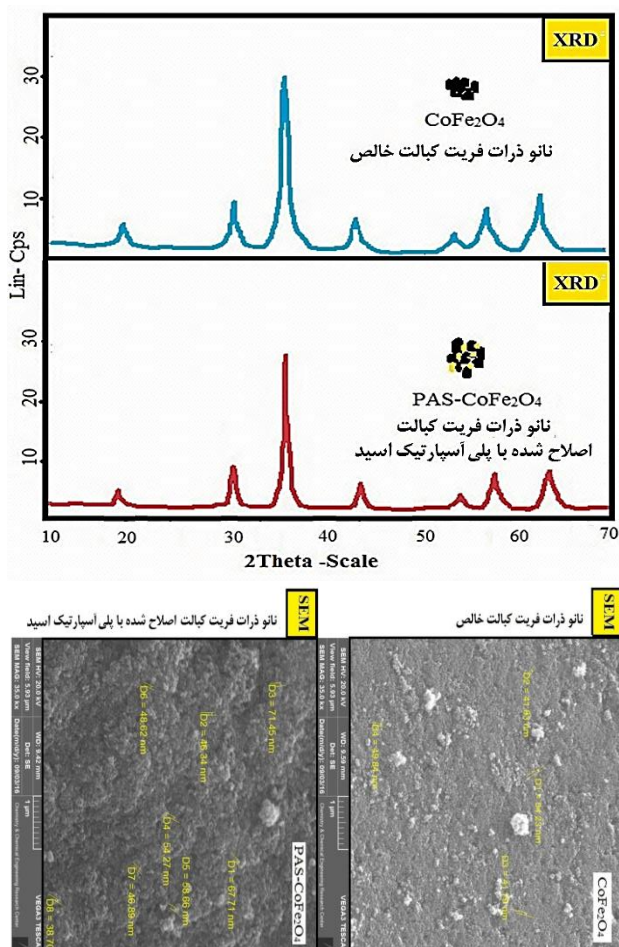


شکل ۲- طیف های جذبی اسنافتن و پیرن و مخلوط آنها و نمودارهای استاندارد اسنافتن و پیرن در طول موج ۲۲۹ و ۲۹۳ نانومتر

### بررسی طیف FT-IR

نمودار لازم برای جاذب اصلاح نشده، پلی آسپارتیک اسید و جاذب اصلاح شده با پلی آسپارتیک اسید برای انجام تحلیل‌های FTIR به روش زیر تهیه شد. ابتدا جاذب تهیه شده در محلول سود بدون پلی آسپارتیک اسید و در مرحله بعد در محلول حاوی پلی آسپارتیک اسید حل شده، با آهن‌ربا جدا شد و در محیط آزمایشگاه خشک گردید. طیف FT-IR در گستره ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ بر سانتی‌متر مربوط به نانو ذرات مغناطیسی فریت کبالت، پلی آسپارتیک اسید، نانو فریت کبالت مغناطیسی اصلاح شده با PAS و جاذب بعد از تغلیظ در شکل ۳ نشان داده شده است [۲۹-۴۲، ۴۳]. در مورد  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (طیف الف)، نوار جذب گسترده در  $3401$  بر سانتی‌متر که نشان دهنده وجود OH سطح و نوارهای کمتر از عدد موجی  $700$  بر سانتی‌متر نشان دهنده ارتعاش پیوند Co-O در اکسید کبالت می‌باشد. حضور میدان مغناطیسی نانو ذرات را می‌توان با توجه به دو نوار جذبی قوی حدود  $393$  و  $576$  بر سانتی‌متر اثبات کرد.

ظرفیت جذب محدودی دارند. اصلاح سطح نانو ذرات اکسید فلزی با ترکیب‌های مناسب موجب افزایش گزینش پذیری و ظرفیت جذب نانو جاذب می‌شود. می‌توان برای بیشتر کردن بهره‌مکنش میان نانو ذرات و نوع آلاینده مورد نظر، از مواد پلیمر شونده روی سطح نانو ذرات استفاده کرد. با پلیمریزه کردن سطح نانو ذرات و در دسترس بودن گروه‌های عاملی پلیمر و تغییر pH می‌توان بار سطحی پلیمرها را به گونه‌ای تغییر داد که بتوان آنالیت هدف را جذب کرد و عمل حذف و پیش تغلیظ را با موفقیت انجام داد. با پلیمر کردن آسپارتیک اسید و در دست بودن گروه‌های عاملی کربونیل و کربوکسیل می‌توان به راحتی با تغییر بار سطحی آلاینده‌ها را از محلول جدا نمود [۴۱]. در این مقاله نانو ذرات فریت کبالت  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  اصلاح شده با پلی آسپارتیک اسید سنتز شد و ویژگی‌های ساختاری آن بوسیله طیف‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ روبش الکترونی (SEM) و اسپکتروفوتومتری مادون قرمز (FTIR) مورد بررسی قرار گرفت.



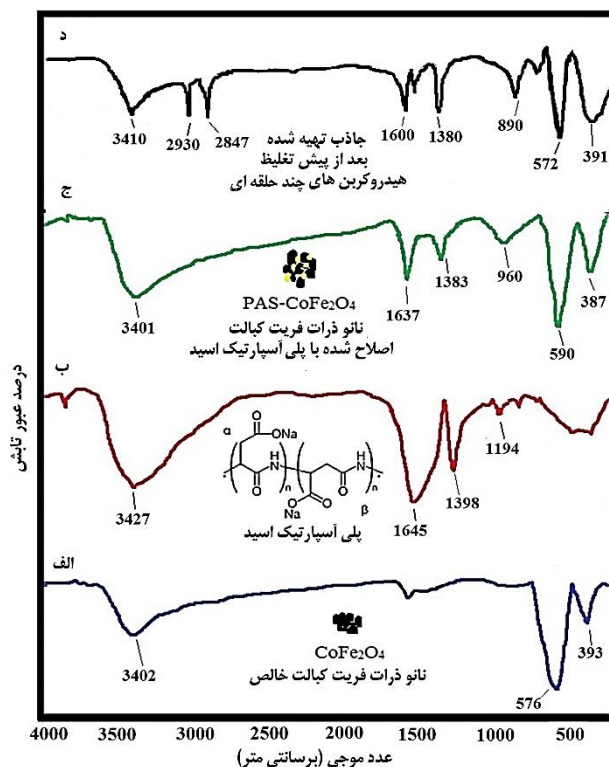
شکل ۴ - تصاویر SEM و الگوهای XRD مربوط به نانو ذرات فریت کبالت خالص و فریت کبالت اصلاح شده با پلی آسپارتیک اسید

### تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی

همانگونه که تصاویر SEM واقع در شکل ۴ نشان داده شده است، قطر نانوذرات فریت کبالت حدود ۴۰ نانومتر است و بعد از اصلاح با پلی آسپارتیک اسید تغییر معنی داری در قطر ذرات رخ نداده و فقط به صورت کلوخه ای درآمده است. با توجه به تصویر می توان این طور نتیجه گرفت که در تشکیل نانو ذرات فریت کبالت، محلول حاوی پلی آسپارتیک اسید حل شده می باشد و در حین تشکیل نانو ذرات طی فرآیند هم‌رسوبی بین بلورهای ذرات به دام افتاده و حالت کلوخه‌ای بوجود می‌آورد و این تغییر ناچیز در قطر نانو ذرات بدلیل اصلاح شدن با پلی آسپارتیک اسید می باشد [۲۹-۲۴].

### بررسی خاصیت کریستالی جاذب تهیه شده قبل و بعد از اصلاح

با توجه به موقعیت پیک و شدت نسبی مشاهده شده در الگوی پراش اشعه ایکس بین Nano-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و Nano-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PAS



شکل ۳ - طیف های FT-IR برای (الف) نانو ذرات فریت کبالت خالص، (ب) پلی آسپارتیک اسید، (ج) نانو ذرات فریت کبالت اصلاح شده با پلی آسپارتیک اسید و (د) جاذب تهیه شده بعد از پیش تغلیظ

طیف پلی آسپارتیک اسید خالص مهم ترین پیک‌ها عبارت‌اند از OH که در ۳۴۲۷ بر سانتی‌متر و همچنین گروه‌های کربونیل و کربوکسیل است که قله آن باید در ناحیه طیفی ۱۶۴۰-۱۷۵۰ بر سانتی‌متر قرار گیرد و قله آن در ۱۶۴۵ بر سانتی‌متر مشاهده شد. قله نشان داده شده در ۱۳۹۸ بر سانتی‌متر مربوط به پیوند کششی C-O در گروه عاملی کربوکسیل می‌باشد. با مقایسه این دو طیف با طیف نانو فریت کبالت اصلاح شده با پلی آسپارتیک اسید حضور گروه کربوکسیل در ۱۶۳۷ بر سانتی‌متر پیوند کششی C-O در ۱۳۸۳ بر سانتی‌متر مربوط به پلی آسپارتیک اسید در کنار پیک‌های شاخصه فریت کبالت به وضوح مشخص است. بنابراین نتیجه می‌شود که پلی آسپارتیک اسید به خوبی بر روی سطح نانوذرات فریت کبالت قرار گرفتند. در طیف جاذب بعد از پیش تغلیظ (طیف د) ظهور دو قله در ۲۹۳۰ و ۲۸۴۷ بر سانتی‌متر مربوط به کششی C-H در پیوند آروماتیک حاکی از جذب شدن ترکیبات چند حلقه ای توسط جاذب می باشد [۲۹-۲۴]. این احتمال وجود دارد که برهمکنش گروه‌های عاملی الکترون کشنده کربوکسیلی با ابر الکترونی حلقه‌های آروماتیک ترکیبات اسافتن و پیرن، مسئول جذب سطحی آنها بر روی جاذب باشد.

آنها است که امکان کار وقتی در نواحی آزمایشی کروی یا مکعبی نیست شرایطی اعمال شود که با محاسبات می‌توان پیش بینی کرد که چه نقاط آزمایشی برای کامل کردن طرح نیاز است [۴۸-۴۶]. با استفاده از این طرح‌ها می‌توان تعداد آزمایش‌ها را کاهش داده و علاوه بر آن نوع نقاط طرح را هم انتخاب کرد. در این مطالعه برای بهینه کردن شرایط حذف و پیش تغلیظ از روش طراح دی-بهینه با ارایه عمودی  $L_{38}$  استفاده شد [۴۹]. هدف از پیش تغلیظ اسناختن و پیرن این است که غلظت کم آنالیت مربوطه به حدی برسد که قابل اندازه‌گیری با روش طیف نورسنجی مرئی-فرابنفش باشد و به گستره غلظتی قابل اندازه‌گیری رسانده شود. بنابراین، برای بررسی برای هر کدام دو فاکتور تغلیظ و درصد بازیابی در نظر گرفته شد. فاکتور تغلیظ  $(E)$  در این روش به صورت نسبت غلظت آنالیت در فاز ته نشین شده (حلال شستشو) به غلظت آنالیت در محلول اولیه نمونه است، که غلظت آنالیت در حلال شستشو از مقدار جذب در طیف جذبی با توجه به معادلات بدست آمده محاسبه می‌گردد [۵۰].

$$E = \frac{C_{se}}{C_i} \quad (7)$$

به ترتیب غلظت آنالیت در فاز ته نشین شده و محلول اولیه می‌باشد. بعلاوه، قسمت یا درصد مقدار کل آنالیت که توسط جاذب، استخراج شده را درصد بازیابی  $(R)$  گویند [۵۰، ۵۱]. در معادله ۸ مربوط به محاسبه بازیابی،  $Q_A$  و  $Q_A$  مقادیر کمی در فاز نهایی و فاز اصلی ماده A می‌باشد.

$$\%R = \frac{Q_A}{Q_A} \times 100 \quad (8)$$

pH محلول اولیه، مقدار جاذب، غلظت اولیه اسناختن و پیرن، به عنوان چهار عامل موثر بر فرآیند پیش تغلیظ، در سه سطح مورد بررسی قرار گرفتند. سطوح مطالعه شده برای هر عامل در جدول ۱ آمده است [۲۷-۲۴].

#### تعیین عوامل تأثیرگذار بر فاکتور پیش تغلیظ اسناختن و پیرن و ارایه مدل مناسب

در این بخش نرم افزار آماری Design Expert نسخه ۷ برای اجرای طرح دی-بهینه و تحلیل داده‌های حاصل مورد استفاده قرار گرفت. خروجی نرم افزار شامل: عامل اصلی، برهمکنش‌های آنها، ضرایب و نمودارهای آماری و از همه مهم تر رسم سطوح عامل‌ها برای بهینه سازی فرآیند می‌باشد. ماتریس طرح دی-بهینه و پاسخ‌های هر آزمایش در جدول ۲ آورده شده است. مطابق با این ماتریس، ۳۸ آزمایش انجام و نتایج آن‌ها ثبت گردید. به عنوان نتایج، برای هر آزمایش

در شکل ۴، الگوی طیف پراش اشعه ایکس نانو ذرات مغناطیسی فریت کبالت مشابه ترکیبات گزارش شده است و دارای خاصیت سوپر پارامغناطیس می‌باشد و نیز اختلاف محسوسی بین نانو ذره اکسید آهن نمی‌توان یافت [۴۳، ۴۴]. علاوه بر این، نانو ذرات اصلاح شده با پلی آسپارتیک خاصیت سوپر پارامغناطیس خود را از دست نداده اند، زیرا بدون تغییر در مکان قله های اصلی فقط از شدت و ارتفاع قله کاسته شده است [۲۹-۲۴]. پس به راحتی می‌شود با میدان مغناطیسی خارجی جاذب Nano-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PAS را از نمونه جدا کرد.

#### بهینه کردن همزمان پیش تغلیظ دو ترکیب اسناختن و پیرن

از جمله مناسب ترین تکنیک های چند متغیره مورد استفاده در بهینه سازی، روش شناسایی رویه پاسخ (RSM) است. این روش مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آمار بر مبنای انطباق یک معادله چند جمله‌ای با داده‌های تجربی حاصل از مدل‌های آزمایشگاهی است، که رفتار مجموعه داده‌ها را توجیه و پیش‌گویی می‌کند. زمانی که یک پاسخ یا یک مجموعه‌ای از پاسخ‌های مورد نظر، تحت تاثیر چند متغیر قرار می‌گیرد، به خوبی می‌توان از این روش استفاده کرد. در اینجا هدف بهینه سازی سطوح این متغیرها برای رسیدن به بهترین شرایط اجرای آزمایش می‌باشد. برای به کارگیری روش RSM، ضروری است جهت تعیین آزمایش‌هایی که باید در محدوده مورد مطالعه انجام گیرند، یک طرح آزمایشی انتخاب شود. برای این منظور چندین طرح آزمایشی وجود دارد [۴۵]. در برخی موارد امکان انجام یک طرح کلاسیک متقارن وجود ندارد و به جای آن از یک طرح آزمایشی نامنظم استفاده می‌شود که با تعداد کمتری از آزمایش می‌توان اطلاعات مفیدی بدست آورد [۴۸-۴۶]. یکی از دلایل عمومی که حالت غیرمنظم در نواحی آزمایشی وجود دارد، این است که از ترکیب کردن سطوح متغیرها به طور خاص امکان پذیر نیست و خارج از محدوده می‌باشد. در بعضی شرایط به کارگیری روش‌های کلاسیک به دلیل اینکه اجبار روی نواحی آزمایشی مانند (هزینه بالای واکنشگرها، امنیت یا ناسازگاری شرایط واکنش) یا تعداد بالای اجراهای آزمایشی که موجب صرف هزینه و زمان بالا و در نتیجه هدر رفتن مواد اولیه می‌شود غیر ممکن است. برای مثال بررسی واکنشی که از ترکیب غلظت زیاد واکنشگر و دمای زیاد، انفجار حاصل شود. یکی از ویژگی‌های طرح دی-بهینه انعطاف پذیری

(۱) Response surface methodology (RSM)

(۳) Recovery

(۲) Enrichment Factor

جدول ۱- سطوح انتخاب شده برای طرح دی- بهینه جهت پیش تغلیظ اسنافتن و پیرن در مخلوط دوتایی

عامل	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
pH	۴	۶	۸
مقدار جاذب (M, mg)	۵	۱۰	۱۵
غلظت اولیه اسنافتن (C <sub>A</sub> , μg/L)	۱۰	۱۵۰	۳۰۰
غلظت اولیه پیرن (C <sub>P</sub> , μg/L)	۴۰	۲۲۰	۴۰۰

جدول ۲- طرح دی- اپتیمال و نتایج بدست آمده از پاسخ پیش تغلیظ اسنافتن و پیرن در مخلوط دوتایی.

اجرا	عامل ۱: pH	عامل ۲: M	عامل ۳: C <sub>A</sub>	عامل ۴: C <sub>P</sub>	پاسخ ۱: E <sub>A</sub>	پاسخ ۲: E <sub>P</sub>	پاسخ ۳: %R <sub>A</sub>	پاسخ ۴: %R <sub>P</sub>
۱	۸	۱۵	۱۵۰	۲۲۰	۲	۲/۲۷	۳/۲	۳/۶۳
۲	۶	۱۵	۱۵۰	۲۲۰	۲۱/۳۳	۱۸/۶۳	۳۴/۱۳	۲۹/۸۱
۳	۴	۱۵	۱۵۰	۲۲۰	۴۶/۶۷	۴۵/۴۵	۷۴/۶۶	۷۲/۷۲
۴	۴	۱۰	۱۰	۴۰	۴۰	۳۷/۵	۶۴	۶۰
۵	۸	۵	۱۵۰	۲۲۰	۱/۳۳	۱/۱۳	۲/۱۳۳	۱/۸۱
۶	۸	۱۵	۳۰۰	۲۲۰	۲/۰۳	۲/۲۷	۳/۲۵	۳/۶۳
۷	۸	۱۵	۱۰	۲۲۰	۲	۲/۲۷	۳/۲	۳/۶۳
۸	۸	۱۵	۱۵۰	۴۰	۲	۲/۵	۳/۲	۴
۹	۸	۱۵	۱۵۰	۴۰۰	۲	۲/۵	۳/۲	۴
۱۰	۶	۱۰	۱۵۰	۲۲۰	۴۰	۱۸/۱۸	۶۴	۲۹/۰۹
۱۱	۴	۱۰	۱۵۰	۲۲۰	۴۴/۶۶	۴۰/۹۰	۷۱/۴۶	۶۵/۴۵
۱۲	۶	۵	۱۵۰	۲۲۰	۱۸/۶۶	۱۵/۹۰	۲۹/۸۶	۲۵/۴۵
۱۳	۴	۵	۱۵۰	۲۲۰	۴۰/۶۶	۳۸/۱۸	۶۵/۰۶	۶۱/۰۹
۱۴	۶	۱۵	۳۰۰	۲۲۰	۲۱/۳۳	۱۸/۱۸	۳۴/۱۳	۲۹/۰۹
۱۵	۴	۱۵	۳۰۰	۲۲۰	۴۴/۶۶	۴۵/۴۵	۷۱/۴۶	۷۲/۷۲
۱۶	۶	۱۵	۱۰	۲۲۰	۱۸	۱۸/۶۳	۲۸/۸	۲۹/۸۸
۱۷	۴	۱۵	۱۰	۲۲۰	۴۵	۴۶/۳۶	۷۲	۷۴/۱۸
۱۸	۶	۱۵	۱۵۰	۴۰	۲۲	۲۰/۲۵	۳۵/۲	۳۲/۴
۱۹	۴	۱۵	۱۵۰	۴۰	۴۷/۳۳	۴۵	۷۵/۷۳	۷۲
۲۰	۶	۱۵	۱۵۰	۴۰۰	۲۱/۳۳	۲۲	۳۴/۱۳	۳۵/۲
۲۱	۴	۱۵	۱۵۰	۴۰۰	۴۶/۶۶	۴۵/۷۵	۷۴/۶۶	۷۳/۲
۲۲	۸	۱۰	۳۰۰	۲۲۰	۱/۸۳	۱/۸۱۸	۲/۹۳	۲/۹۰
۲۳	۸	۵	۳۰۰	۲۲۰	۰/۱۳	۰/۱۱	۰/۲۱	۰/۱۸
۲۴	۸	۱۰	۱۰	۲۲۰	۱/۵	۱/۸۱	۲/۴	۲/۹۰
۲۵	۸	۵	۱۰	۲۲۰	۱/۲	۰/۱۱	۱/۹۲	۰/۱۸۱
۲۶	۸	۱۰	۱۵۰	۴۰	۱/۷۳	۲/۲۵	۲/۷۷	۳/۶
۲۷	۸	۵	۱۵۰	۴۰	۱/۳۳	۱/۲۵	۲/۱۳	۲
۲۸	۸	۱۰	۱۵۰	۴۰۰	۱/۶۶	۲	۲/۶۶	۳/۲
۲۹	۸	۵	۱۵۰	۴۰۰	۱/۴	۱/۲۲۵	۲/۲۴	۱/۹۶
۳۰	۸	۱۵	۳۰۰	۴۰	۲/۰۶	۲/۵	۳/۳۰	۴
۳۱	۸	۱۵	۱۰	۴۰	۲	۲/۵	۳/۲	۴
۳۲	۸	۱۵	۳۰۰	۴۰۰	۲	۲/۵	۳/۲	۴
۳۳	۸	۱۵	۱۰	۴۰۰	۲	۲/۷۵	۳/۲	۴/۴
۳۴	۶	۵	۳۰۰	۴۰۰	۱۹/۶۶	۱۸/۵	۳۱/۴۶	۲۹/۶
۳۵	۴	۵	۳۰۰	۴۰	۳۸/۶۶	۳۲/۵	۶۱/۸۶	۵۲
۳۶	۴	۵	۱۰	۴۰۰	۳۶	۴۲	۵۷/۶	۶۷/۲
۳۷	۶	۵	۱۰	۴۰	۱۱	۱۵	۱۷/۶	۲۴
۳۸	۶	۱۰	۱۰	۴۰۰	۱۶	۱۹/۷۵	۲۵/۶	۳۱/۶



جدول ۳ - تحلیل واریانس برای فاکتور تغلیظ اسنافتن و پیرن در مخلوط دوتایی

پیرن (P)					اسنافتن (A)					منبع	
مقدار P	مقدار F	MS	SS	df	مقدار P	مقدار F	MS	SS	df		
<./۰۰۰۱	۷۱۰/۴۸	۳۳۰/۶۲	۱۰۵۷۹/۹۹	۳۲	<./۰۰۰۱	۸۳/۴۷	۳۶۷/۶۴	۱۱۷۶۴/۷۸	۳۲	مدل	تحلیل واریانس فاکتور تغلیظ (E)
<./۰۰۰۱	۹۰۸۰/۲۰	۴۲۲۵/۵۱	۸۴۵۱/۰۲	۲	<./۰۰۰۱	۱۰۰۵/۶۵	۴۴۲۹/۰۶	۸۸۵۸/۱۳	۲	pH	
./۰۰۰۲	۶۷/۸۶	۳۱/۵۷	۶۳/۱۵	۲	./۰۲۵۰	۸/۴۳	۳۷/۱۴	۷۴/۲۹	۲	M	
./۱۶۹۹	۲/۵۸	۱/۲۰	۲/۴۰	۲	./۰۴۲۹	۶/۳۱	۳۷/۷۹	۵۵/۵۸	۲	C <sub>A</sub>	
./۰۱۰۴	۱۳/۰۱	۶/۰۵	۱۲/۱۱	۲	./۰۴۰۷۲	۱/۰۸	۴/۷۶	۹/۵۲۱	۲	C <sub>P</sub>	
./۰۰۳۱	۱۹/۰۵	۸/۸۶	۳۵/۴۶	۴	./۰۱۲۴	۱۰/۳۱	۴۵/۴۴	۱۸۱/۷۹	۴	pH × M	
./۲۲۷۶	۲/۰۳	۰/۹۴	۳/۷۸	۴	./۰۱۹۸۰	۲/۲۵	۹/۹۳	۳۹/۷۴	۴	pH × C <sub>A</sub>	
./۰۱۳۸	۹/۸۲	۴/۵۷	۱۸/۲۹	۴	./۰۷۰۶۲	۰/۵۵	۲/۴۴	۹/۷۶	۴	pH × C <sub>P</sub>	
./۲۸۱۱	۱/۷۲	۰/۸۰	۳/۲۰	۴	./۰۳۳۷۸	۱/۴۶	۶/۴۵	۲۵/۸۱	۴	M × C <sub>A</sub>	
./۱۳۴۱	۲/۹۳	۱/۳۶	۵/۴۶	۴	./۰۳۷۲۲	۱/۳۳	۵/۸۸	۲۳/۵۳	۴	M × C <sub>P</sub>	
./۲۰۰۵	۲/۲۳	۱/۰۴	۴/۱۶	۴	./۰۶۹۱۳	۰/۵۷	۲/۵۵	۱۰/۲۱	۴	C <sub>A</sub> × C <sub>P</sub>	
		۰/۴۶	۲/۳۲	۵			۴/۴۰	۲۲/۰۲	۵	باقی مانده	
			۱۰۵۸۲/۳۲۶	۳۷				۱۱۷۸۶/۸۰۷	۳۷	کل	
<./۰۰۰۱	۷۱۶/۰۴	۷۵۴/۱۵	۱۰۵۵۸/۱۰	۱۴	<./۰۰۰۱	۱۱۴/۵۷	۱۱۵۱/۵۴	۱۱۵۱۵/۴۴	۱۰	مدل	تحلیل واریانس فاکتور تغلیظ (E) ادغام شده
<./۰۰۰۱	۴۹۱۵/۰۷	۵۱۷۶/۶۲	۱۰۳۵۳/۲۴	۲	<./۰۰۰۱	۵۵۱/۳۱	۵۵۴۰/۸۲	۱۱۰۸۱/۶۵	۲	pH	
<./۰۰۰۱	۴۵/۵۶	۴۷/۹۸	۹۵/۹۷	۲	./۰۰۶۹	۶/۰۱	۶۰/۴۱	۱۲۰/۸۲	۲	M	
					./۰۱۴۴	۴/۹۸	۵۰/۱۰	۱۰۰/۲۱	۲	C <sub>A</sub>	
./۰۰۱۵	۸/۷۱	۹/۱۸	۱۸/۳۶	۲						C <sub>P</sub>	
<./۰۰۰۱	۱۱/۹۷	۱۲/۶۱	۵۰/۴۶	۴	./۰۱۸۷	۳/۵۵	۳۵/۷۴	۱۴۲/۹۷	۴	pH × M	
./۰۰۰۸	۷/۰۱	۷/۳۸	۲۹/۵۴	۴						pH × C <sub>P</sub>	
		۱/۰۵	۲۴/۲۲	۲۳			۱۰/۰۵	۲۷۱/۳۵	۲۷	باقی مانده	
			۱۰۵۸۲/۳۲					۱۱۷۸۶/۸۰۷	۳۷	کل	

دو پاسخ فاکتور تغلیظ و درصد بازیابی مورد محاسبه و بررسی قرار گرفتند. در ادامه، با روش تحلیل رگرسیون چندتایی<sup>۱</sup> بر مربع ماتریس طرح آزمایش و با توجه به ضرایب رگرسیونی در جدول‌های ۳ و ۴، مدل ریاضی به صورت رابطه چند جمله‌ای مرتبه دوم (کد شده) جهت توصیف هر یک از پاسخ‌های مقدار E و R برای هر یک از ترکیبات چندحلقه‌ای در سیستم دوتایی ارائه گردید [۲۷-۲۴]. روابط چند جمله‌ای ۹ تا ۱۲ همان مدل‌های ریاضی ارائه شده برای پاسخ‌های مقدار E و R است.

#### ارزیابی مدل

با توجه به جداول ۳ و ۴، اثرات عامل‌های اصلی و برهمکنش‌های آنها از نظر آماری وقتی معنی دارند که P کمتر از ۰/۰۵ باشد. برای هر ضریب مقادیر کوچکتر بیانگر معنی داری بیشتر می‌باشد.

$$E_A = 20/15 + 20/48 \text{ pH}_1 - 0/051 A_2 - 3/22 M_1 + 2/37 M_2 - 2/20 C_{A,1} + 1/72 C_{A,2} - 0/47 \text{ pH}_1 \times M_1 - 1/93 \text{ pH}_2 \times M_1 - 1/93 \text{ pH}_1 \times M_2 + 4/27 \text{ pH}_2 \times M_2 \quad (9)$$

$$R^2 = 0/9941 \quad R^2_{\text{Adj}} = 0/9920 \quad R^2_{\text{Pred}} = 0/9827$$

۲و: سطوح کد شده هر عامل می‌باشد

$$E_P = 20/43 + 20/70 \text{ pH}_1 - 2/06 \text{ pH}_2 - 2/13 M_1 - 0/065 M_2 - 1/08 C_{P,1} - 0/32 C_{P,2} - 1/44 \text{ pH}_1 \times M_1 + 0/22 \text{ pH}_2 \times M_1 - 0/67 \text{ pH}_1 \times M_2 + 0/36 \text{ pH}_2 \times M_2 - 1/71 \text{ pH}_1 \times C_{P,1} + 0/48 \text{ pH}_2 \times C_{P,1} + 0/74 \text{ pH}_1 \times C_{P,2} - 0/78 \text{ pH}_2 \times C_{P,2} \quad (10)$$

$$R^2 = 0/9977 \quad R^2_{\text{Adj}} = 0/9963 \quad R^2_{\text{Pred}} = 0/9864$$

(۱) Multiple linear regression

جدول ۴ - تحلیل واریانس برای فاکتور بازیابی اسناقتن و پیرن در مخلوط دوتایی

پیرن (P)					اسناقتن (A)					منبع	
مقدار P	مقدار F	MS	SS	df	مقدار P	مقدار F	MS	SS	df		
<۰/۰۰۰۱	۷۱۰/۴۸	۸۴۶/۳۹	۲۷۰۸۴/۷۹	۳۲	<۰/۰۰۰۱	۸۳/۴۷	۹۴۱/۱۸	۳۰۱۱۷/۸۵	۳۲	مدل	تحلیل واریانس فاکتور بازیابی (%R)
<۰/۰۰۰۱	۹۰۸۰/۲۰	۱۰۸۱۷/۳۱	۲۱۶۳۴/۶۲	۲	<۰/۰۰۰۱	۱۰۰۵/۶۵	۱۱۳۳۸/۴۰	۲۲۶۷۶/۸۱	۲	pH	
۰/۰۰۰۲	۶۷/۸۶	۸۰/۸۴	۱۶۱/۶۸	۲	۰/۰۲۵۰	۸/۴۳	۹۵/۱۰	۱۹۰/۲۰	۲	M	
۰/۱۶۹۹	۲/۵۸	۳/۰۷	۶/۱۴	۲	۰/۰۴۲۹	۶/۳۱	۷۱/۱۴	۱۴۲/۲۹	۲	C <sub>A</sub>	
۰/۰۱۰۴	۱۳/۰۱	۱۵/۵۰	۳۱/۰۱	۲	۰/۰۴۰۷۲	۱/۰۸	۱۲/۱۸	۲۴/۳۷	۲	C <sub>P</sub>	
۰/۰۰۳۱	۱۹/۰۵	۲۲/۶۹	۹۰/۷۹	۴	۰/۰۱۲۴	۱۰/۳۳	۱۱۶/۳۵	۴۶۵/۴۰	۴	pH × M	
۰/۲۲۷۶	۲/۰۳	۲/۴۲	۹/۶۹	۴	۰/۱۹۸۰	۲/۲۵	۲۵/۴۳	۱۰۱/۷۵	۴	pH × C <sub>A</sub>	
۰/۰۱۳۸	۹/۸۲	۱۱/۷۱	۴۶/۸۴	۴	۰/۰۷۰۶۲	۰/۵۵	۶/۲۵	۲۵/۰۰	۴	pH × C <sub>P</sub>	
۰/۲۸۱۱	۱/۷۲	۲/۰۴	۸/۱۹	۴	۰/۳۳۷۸	۱/۴۶	۱۶/۵۱	۶۶/۰۷	۴	M × C <sub>A</sub>	
۰/۱۳۴۱	۲/۹۳	۳/۴۹	۱۳/۹۹	۴	۰/۳۷۲۲	۱/۳۳	۱۵/۰۶	۶۰/۲۶	۴	M × C <sub>P</sub>	
۰/۲۰۰۵	۲/۲۳	۲/۶۶	۱۰/۶۵	۴	۰/۶۹۱۳	۰/۵۷	۶/۵۳	۲۶/۱۴	۴	C <sub>A</sub> × C <sub>P</sub>	
		۱/۱۹	۵/۹۵	۵			۱۱/۲۷۴۶۳۳۷	۵۶/۳۷	۵	باقی مانده	
			۲۷۰۹۰/۷۵	۳۷				۳۰۱۷۴/۲۲	۳۷	کل	
<۰/۰۰۰۱	۷۱۶/۰۷	۱۹۳۰/۶۲	۲۷۰۲۸/۷۴	۱۴	<۰/۰۰۰۱	۱۱۴/۵۷	۲۹۴۸/۹۵	۲۹۴۷۹/۵۵	۱۰	مدل	تحلیل واریانس فاکتور بازیابی - ادغام شده
<۰/۰۰۰۱	۴۹۱۵/۰۷	۱۳۲۵۲/۱۵	۲۶۵۰۴/۳۱	۲	<۰/۰۰۰۱	۵۵۱/۳۱	۱۴۱۸۴/۵۲	۲۸۳۶۹/۰۴	۲	pH	
<۰/۰۰۰۱	۴۵/۵۶	۱۲۲/۸۴	۲۴۵/۶۹	۲	۰/۰۰۶۹	۶/۰۷	۱۵۴/۶۵	۳۰۹/۳۰	۲	M	
					۰/۰۱۴۴	۴/۹۸	۱۲۸/۲۷	۲۵۶/۵۵	۲	C <sub>A</sub>	
۰/۰۰۱۵	۸/۷۱	۲۳/۵۰	۴۷/۰۱	۲						C <sub>P</sub>	
<۰/۰۰۰۱	۱۱/۹۷	۳۲/۳۰	۱۲۹/۲۰	۴	۰/۰۱۸۷	۳/۵۵	۹۱/۵۰	۳۶۶/۰۰	۴	pH × M	
۰/۰۰۰۸	۷/۰۱	۱۸/۹۱	۷۵/۶۴	۴						pH × C <sub>P</sub>	
		۲/۶۹	۶۲/۰۱	۲۳			۲۵/۷۲	۶۹۴/۶۷	۲۷	باقی مانده	
			۲۷۰۹۰/۷۵	۳۷				۳۰۱۷۴/۲۲	۳۷	کل	

در این بررسی مدل ریاضی هر چهار عامل و نیز برهمکنش آن‌ها وقتی مقدار P کمتر از ۰/۰۵ بود ارایه گردیده است.

تحلیل واریانس برای مقادیر فاکتور تغلیظ (E) و درصد بازیابی (%R) به دست آمده انجام شد. طبق نتایج مندرج در جداول ۳ و ۴ تحلیل واریانس، ترتیب اثر ۴ عامل برای چهار پاسخ مورد مطالعه به گونه‌ای است که pH محلول اولیه بیشترین اثر را روی چهار پاسخ دارد (شکل ۵) [۲۴-۲۷].

مقدار ضریب تعیین R<sup>2</sup> برای E و %R، (۰/۹۹۷۷، ۰/۹۸۷۰، ۰/۹۹۷۷، ۰/۹۹۴۱) نشان دهنده این است که باقی مانده‌های مقدار ناچیز می‌باشد و کسر زیادی از واریانس بوسیله مدل رگرسیونی توجیه شود که نشان دهنده این است مدل بر داده‌های تجربی انطباق بهتری دارد.

R<sup>2</sup><sub>Pred</sub> میزان انطباق مدل را با داده‌هایی نشان می‌دهد که در ساخت مدل به کار نرفته‌اند ولی R<sup>2</sup> میزان انطباق مدل را با داده‌های موجود

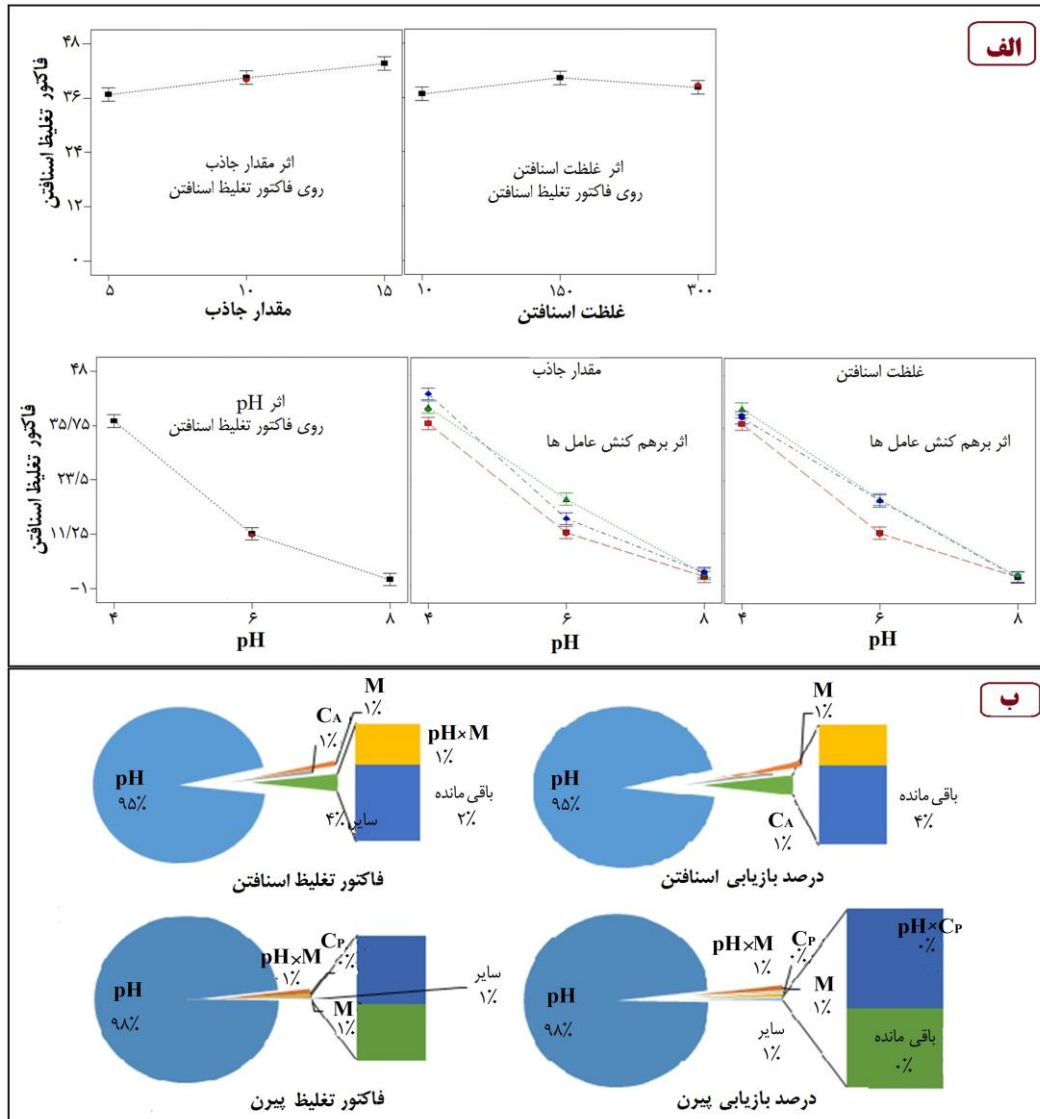
$$\%R_A = 34/64 + 32/77 \text{ pH}_1 - 5/16 \text{ M}_1 + 3/8 \cdot \text{M}_2 - 3/52 \text{ C}_{A,1} + 2/75 \text{ C}_{A,2} - 0/74 \text{ pH}_1 \times \text{M}_1 - 3/09 \text{ pH}_2 \times \text{M}_1 - 3/09 \text{ pH}_1 \times \text{M}_2 + 6/83 \text{ pH}_2 \times \text{M}_2 \quad (11)$$

$$R^2 = 0/9870 \quad R^2_{Adj} = 0/9885 \quad R^2_{Pred} = 0/9777$$

$$\%R_P = 32/69 + 32/12 \text{ pH}_1 - 3/29 \text{ pH}_2 - 3/40 \text{ M}_1 - 0/10 \text{ M}_2 - 1/74 \text{ C}_{P,1} - 0/52 \text{ C}_{P,2} - 2/31 \text{ pH}_1 \times \text{M}_1 + 0/36 \text{ pH}_2 \times \text{M}_1 - 1/08 \text{ pH}_1 \times \text{M}_2 + 0/57 \text{ pH}_2 \times \text{M}_2 - 2/74 \text{ pH}_1 \times \text{C}_{P,1} + 0/77 \text{ pH}_2 \times \text{C}_{P,1} + 1/19 \text{ pH}_1 \times \text{C}_{P,2} - 1/26 \text{ pH}_2 \times \text{C}_{P,2} \quad (12)$$

$$R^2 = 0/9977 \quad R^2_{Adj} = 0/9963 \quad R^2_{Pred} = 0/9864$$

علامت‌های مثبت و منفی برای هر ضریب به ترتیب نشان دهنده اثرات افزایشده و کاهشده یا رقابتی بر روی پاسخ مورد نظر می‌باشد.



شکل ۵ - منحنی اثرات اصلی و برهم‌کنش عامل‌ها روی پاسخ فاکتور تغلیظ اسنافتن (قسمت بالای شکل) و مقدار تاثیر پارامترها روی درصد فاکتور بازیابی و فاکتور تغلیظ اسنافتن و پیرن (قسمت پایین شکل)

که کسر واریانس مربوط به فاکتور تغلیظ و بازیابی برای هر یک از آنالیت‌ها نسبت به کل را به متغیرهای مستقل می‌توان نسبت داد و به ترتیب برای اسنافتن و پیرن تنها ۰/۸٪ و ۱/۲٪ و ۰/۴٪ و ۰/۴٪ از کل واریانس بوسیله مدل توجیه نمی‌شود. بنابراین مدل سازگاری رضایت بخشی با داده‌های تجربی دارد [۲۷-۲۴].

در نمودارهای شکل ۵ نشان داده می‌شود که pH بیشترین تاثیر روی پاسخ‌های بازیابی و فاکتور تغلیظ را دارد و سایر پاسخ‌ها به مراتب تاثیر کمتری روی پاسخ می‌تواند داشته باشد. بنابراین می‌توان ادعا کرد که بیشترین تاثیر روی واریانس کل و پاسخ از تغییرات pH ناشی می‌شود.

که در ساخت مدل به کار رفته اند، نشان می‌دهد. این مقادیر نزدیک به 1 برای ( $R^2_{Pred}$  پیش بینی شده) برای پاسخ‌های فاکتور پیش تغلیظ و بازیابی (۰/۹۸۶۴، ۰/۹۷۷۷، ۰/۹۸۲۷، ۰/۹۸۶۴) مورد مطالعه نشان دهنده وابستگی زیاد بین مقادیر تجربی و مقادیر پیشگویی شدهی پاسخ می‌باشد. در نتیجه پیشگویی‌های مدل ارائه شده به طور رضایت بخش بر داده‌های تجربی منطبق است.

$R^2_{adj}$  (تعدیل یافته) مقدار  $R^2$  را برای اندازه نمونه و تعداد عبارتهای داخل مدل تصحیح می‌کند. مقدار بالای  $R^2_{adj}$  برای مدل‌های پاسخ E و R% مربوط به پیش تغلیظ اسنافتن به ترتیب ۰/۹۹۲ و ۰/۹۸۸ و برای پیرن ۰/۹۹۶ و ۰/۹۹۶ می‌باشد که نشان می‌دهد

جدول ۵ - مقادیر بهینه بدست از تابع مطلوبیت و سه آزمایشی که بیشترین مقدار مطلوبیت را برخوردارند.

شماره	pH	M (mg)	C <sub>A</sub> (µg/L)	C <sub>P</sub> (µg/L)	E <sub>A</sub>	E <sub>P</sub>	درصد بازیابی اسنافتن	درصد بازیابی پیرن	تابع مطلوبیت
۱	۴	۱۵	۱۵۰	۴۰۰	۴۷/۱۹	۴۷/۰۲	۷۵/۳۵	۷۶/۵۰	۰/۹۹۷
۲	۴	۱۵	۱۵۰	۲۲۰	۴۷/۱۹	۴۵/۳۵	۷۵/۳۵	۷۳/۳۷	۰/۹۸۹
۳	۴	۱۵	۳۰۰	۴۰۰	۴۵/۱۰	۴۷/۰۲	۷۳/۳۷	۷۶/۵۰	۰/۹۸۰

بالاتری داشته باشد وجود ندارد. با توجه به نمودارهای تک متغیره که در شکل ۶ نشان داده شد می‌توان این دلیل را اثبات نمود. برای مقادیر با غلظت کمتر از ۱۰۰ میکرو گرم بر لیتر اسنافتن و پیرن می‌توان به طور واضح ملاحظه نمود که فاکتور بازیابی مقادیر بالایی دارد اما این سطوح با مقدار ۱۵ میلی گرم جاذب که در نمودارهای پایین رسم شده در طرح آورده نشده است. همانطور که در شکل‌های پایین آورده شده این محدودیت‌ها برای وجود مقدار درصد بازیابی بیشتر را می‌توان اثبات نمود.

#### اثر یون‌های مزاحم در پیش‌تغلیظ

بطور طبیعی در پیش‌تغلیظ ترکیبات چندحلقه‌ای آروماتیک در نمونه‌های حقیقی آب مقداری از یون‌های مزاحم با بار مثبت یا منفی یا ترکیبات با ساختار مشابه وجود دارند. برای بررسی عملکرد پیش‌تغلیظ در نمونه‌های حقیقی همانطور که در جدول ۶ آورده شده است انواع یون‌ها و ترکیبات مشابه مورد بررسی قرار گرفت و حد تغییر مورد بررسی قرار گرفت. مقدار تغییر در این تحقیق، تغییر ۵٪ در شدت جذب بعد از پیش‌تغلیظ نظر گرفته شد [۵۲]. اثر یون‌های مزاحم نیز در pH های اسیدی مورد ارزیابی قرار گرفت که به دلیل مثبت شدن بار سطحی، آنیون‌ها نسبت به کاتیون‌ها مزاحمت بیشتری داشتند و بیشترین مزاحمت مربوط به ترکیباتی بود که ساختاری تقریباً مشابه اسنافتن و پیرن داشتند.

#### اندازه‌گیری PAHs در نمونه حقیقی

در شرایط آزمایشگاهی غلظت‌های کم اسنافتن و پیرن از فاکتور پیش‌تغلیظ و درصد بازیابی از مقدار قابل توجهی برخوردار می‌باشد. برای ارزیابی فرآیند پیش‌تغلیظ در نمونه‌های حقیقی چهار نمونه آب شرب شهری، آب چاه، آب رودخانه و فاضلاب شهری انتخاب شد. در آزمایش‌های انجام شده روی این چهار نمونه هیچ گونه ترکیب آروماتیک چند حلقه‌ای یافت نشد و در مرحله بعد با تزریق مقدار معلومی از این ترکیبات معادل با ۵۰ میکروگرم برلیتر، آنالیز نمونه‌های مربوط با همان روش انجام شد. با توجه به گزینش‌پذیری بالای این روش هیچ گونه پیش‌آماده‌سازی نمونه برای انجام آزمایش‌ها لازم نیست [۵۴-۵۲].

#### تعیین شرایط پیش‌تغلیظ

در این مطالعه هدف ماکزیمم کردن مقدار فاکتور تغلیظ (E) و درصد بازیابی (R%) است. در این حالت تابع مطلوبیت<sup>۱</sup> کلی و مطلوبیت‌های انفرادی و مقادیر بهینه برای پارامترهای موثر بر هر یک از پاسخ‌های E و R% در پیش‌تغلیظ همزمان اسنافتن و پیرن در مخلوط دوتایی با استفاده از نرم افزار Design Expert نسخه ۷ بدست آمد. نرم افزار Design Expert به ترتیب توابع مطلوبیت را معرفی می‌کند که نتیجه سه بهینه‌سازی برتر همزمان E و R% برای بهینه‌سازی همزمان پیش‌تغلیظ اسنافتن و پیرن در جدول ۵ آورده شده است [۲۷-۲۴].

#### بررسی دلایل بالا نبودن مقدار درصد بازیابی

##### محدودیت طیفی

در ابتدا باید از حلالی استفاده کرد که بتواند بخوبی اسنافتن و پیرن را در خود حل کند. در مرحله بعد نوبت به اندازه‌گیری دستگاهی با دستگاه طیف نورسنج مرئی-فرابنفش می‌رسد. اکثر حلال‌های واجذب در ناحیه فرابنفش که محدوده اندازه‌گیری ترکیبات چندحلقه‌ای است طیف جذبی بسیار قوی دارد و موجب پوشاندن پیک‌های جذبی آنالیت‌ها می‌شود. از بین حلال‌های اتانول، متانول، اتیل استات، استیک اسید، دی کلرومتان، نرمال هگزان، استونیتریل، استون و کلروفرم بهترین نتیجه و کمترین مزاحمت را نرمال هگزان داشت.

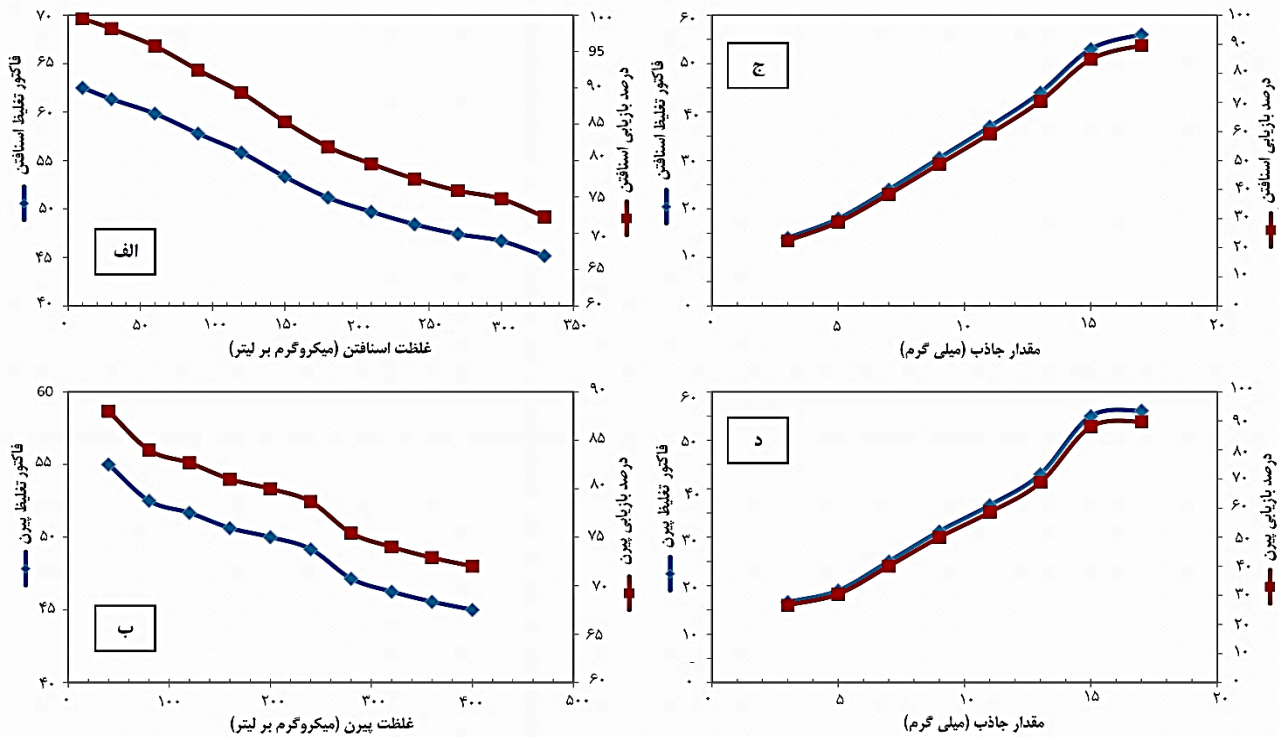
##### قدرت واجذبی حلال

با وجود نداشتن پیک جذبی شدید در ناحیه طیفی فرابنفش و محدودیت‌های طیفی در ناحیه مورد نظر، حلال واجذب نرمال هگزان بدون مزاحمت می‌تواند استفاده شود. نرمال هگزان اسنافتن را بهتر از پیرن در خود حل می‌کند و در نتیجه اسنافتن کمی بیشتر از جاذب واجذب می‌گردد.

##### انتخاب نشدن کلیه سطوح

اگر چهار عامل در سه سطح بررسی شود، تعداد ۳۴ برابر ۸۱ اجرا لازم است. اما در طرح دی-بهبینه مربوطه فقط به ۳۸ اجرا برای آزمایش نیاز است و سطوحی که می‌تواند مقدار درصد بازیابی

(۱) Desirability



شکل ۶- فاکتور تغلیظ و درصد بازیابی (الف) اسنافتن و (ب) نسبت به غلظت اولیه (۲۵۰ میلی لیتر محلول آب نمونه در pH برابر با ۴ و مقدار ۱۵ میلی گرم جاذب). فاکتور تغلیظ و درصد بازیابی (ج) اسنافتن و (د) پیرن نسبت به مقدار اولیه جاذب (۲۵۰ میلی لیتر محلول آب نمونه در pH برابر با ۴ غلظت ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر)

جدول ۶- تاثیر یون های مزاحم بر فرآیند پیش تغلیظ اسنافتن و پیرن در مخلوط دوتایی.

حد تاب آوری (mg/L)	یون	اسنافتن (μg/L)
۱۱۰۰	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	۳۰۰
۴۰۰	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup>	
۵	فتالوسیانین، سیاه راکتیو، قرمز دایرکت	
۱۱۰۰	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	۴۰۰ (μg/L) پیرن
۳۵۰	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup>	
۵	فتالوسیانین، سیاه راکتیو، قرمز دایرکت	

جدول ۷- تاثیر یافت نمونه حقیقی بر فرآیند پیش تغلیظ اسنافتن و پیرن

	مقدار اضافه شده (μg/L)		مقدار یافت شده (μg/L)		درصد بازیابی (%)	
	اسنافتن	پیرن	اسنافتن (a)	پیرن (a)	اسنافتن (b)	پیرن (b)
آب شرب شهری	۰	۰	۰ (c)	۰		
	۵۰	۵۰	۴۸	۴۴	۹۶ (±۲)	۸۸ (±۳)
آب چاه	۰	۰	۰	۰		
	۵۰	۵۰	۴۸	۴۴	۹۶ (±۳)	۸۸ (±۴)
آب رودخانه	۰	۰	۰	۰		
	۵۰	۵۰	۴۷	۴۳	۹۴ (±۵)	۸۶ (±۳)
پساب شهری	۰	۰	۰	۰		
	۵۰	۵۰	۴۵	۴۰	۹۰ (±۳)	۸۰ (±۴)

c: دیده نشده

b: در پراختی، انحراف استاندارد برای سه بار اندازه‌گیری

a: میانگین سه بار اندازه‌گیری شده

جدول ۸ - مقایسه ارقام شایستگی این پژوهش با منابع

مرجع	درصد بازیابی	حد کمی	حد تشخیص	گستره خطی غلظت	روش اندازه گیری	روش پیش تغلیظ	آنالیت
این مطالعه	۹۶ $\mu\text{g/L}$	۸۴ $\mu\text{g/L}$	۳۴ $\mu\text{g/L}$	۰/۴ تا ۲۰ $\mu\text{g/L}$	UV-Vis	استخراج فاز جامد	اسنافتن
[۲۱]	۱۹/۳ $\mu\text{g/L}$		۰/۹ $\text{ng/L}$	۳/۰ تا ۱۰۰۰ $\text{ng/L}$	HPLC	استخراج نقطه ابری با تریتون	اسنافتن
این مطالعه	۸۸ $\mu\text{g/L}$	۱۱۴ $\mu\text{g/L}$	۲۵ $\mu\text{g/L}$	۲/۰ تا ۲۰ $\mu\text{g/L}$	UV-Vis	استخراج فاز جامد	پیرن
[۲۱]	۱۳/۲ $\mu\text{g/L}$		۱/۸ $\text{ng/L}$	۵/۹ تا ۲۰۰۰ $\text{ng/L}$	HPLC	استخراج نقطه‌ای با تریتون	پیرن

بازیابی مربوط به پیش تغلیظ اسنافتن و پیرن استفاده گردید. بیشترین اثر را در بین عامل‌ها pH محلول به خود اختصاص می‌دهد. تغییر جزئی در آن باعث تغییر زیاد در پاسخ‌ها می‌گردد. در ادامه فرآیند پیش تغلیظ در نمونه‌های حقیقی بررسی شده که هر چقدر بافت نمونه پیچیده‌تر باشد، تداخل و مزاحمت بیشتر و فاکتور پیش تغلیظ و بازیابی کمتر می‌شود. مزیت این روش در این است که پیش تغلیظ با نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت اصلاح شده علاوه بر کارآمدی لازم، نسبت به روش‌های مرسوم (مانند مایع-مایع و ..) نیازی به استفاده از مقادیر نسبتاً زیادی از حلال‌های آلی بالقوه خطرناک ندارد. هم‌چنین در مقایسه با روشی چون استخراج نقطه ابری هم در مدت زمان کوتاه تری پیش تغلیظ قابل انجام است و هم مرحله واجدبی با حلال به مراتب از مرحله پاکسازی مورد نیاز آن ساده‌تر است. اندازه‌گیری ترکیبات چند حلقه‌ای آروماتیک در اینگونه کارها عمدتاً توسط دستگاه کروماتوگرافی انجام می‌شود ولی در این پژوهش بطور ساده از دستگاه طیف نورسنج مری-فرابنفش استفاده شد که علاوه بر سادگی و سهولت بکارگیری، آلودگی‌های حاصل از کار با آن به مراتب کمتر از روش‌های کروماتوگرافی است. هم‌چنین جاذب نانوذرات فریت کبالت اصلاح شده با آسپارتیک اسید فاکتور پیش تغلیظ و بازیابی بیشتری نسبت به سایر روش‌های پیش تغلیظ این ترکیبات از خود نشان داد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۸/۲۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۲۲

از نتایج حاصل در جدول ۷ می‌توان نتیجه گرفت که هر چه ماتریکس نمونه پیچیده‌تر شود، مزاحمت برای جذب و پیش تغلیظ توسط نانو ذرات فریت کبالت اصلاح شده بیشتر می‌گردد و از مقادیر بازیافت کمتری برخوردار خواهد شد. طبق نتایج جدول، ملاحظه می‌شود مقادیر یافت شده یا بازیابی اسنافتن در مقایسه با پیرن بیشتر است و علت حلالیت بیشتر اسنافتن در حلال نرمال هگزان می‌باشد [۵۵].

#### مقایسه ارقام شایستگی این روش با سایر روش‌های موجود

از آنجایی که اولین بار با این روش اندازه‌گیری مخلوط اسنافتن و پیرن از مخلوط را انجام شده است، موارد مقایسه به موارد اندازه‌گیری تکی اسنافتن یا پیرن محدود شد. چنانچه از مقایسه انجام گرفته در جدول ۸ ملاحظه می‌گردد، گرچه حد تشخیص‌های این روش اندازه‌گیری همزمان به مقدار دو روش مورد مقایسه نیست اما از آنجا که این روش قابلیت اندازه‌گیری همزمان دو آنالیت را با روش بسیار ساده و سریع طیف سنجی مرئی-فرابنفش فراهم می‌کند، با ارزش بوده و نتایج برای چنین اندازه‌گیری همزمانی قابل قبول است.

#### نتیجه‌گیری

در این مطالعه از جاذب جدید و موثر نانو ذرات فریت کبالت اصلاح شده با پلی آسپارتیک برای پیش تغلیظ مقادیر بسیار کم در حد میکروگرم بر لیتر مخلوط اسنافتن و پیرن استفاده شد. از طریق معادلات جذب و مشخص شدن ضرایب جذب در دو طول موج معادلات مربوط حاصل شد. طرح آزمایشی دی-بهینه برای تعیین مدل مناسب و یافتن شرایط بهینه در فاکتور پیش تغلیظ و درصد

#### مراجع

- [1] Bai D., Li J., Chen S. B., Chen B. H., *A Novel Cloud-Point Extraction Process for Preconcentrating Selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Solution. Environmental science & technology*, **35(19)**: 3936-3940 (2001).

- [2] Heemken, O. P., Theobald, N., & Wenclawiak, B. W., [Comparison of ASE and SFE with Soxhlet, Sonication, and Methanolic Saponification Extractions for the Determination of Organic Micropollutants in Marine Particulate Matter](#). *Analytical chemistry*, **69(11)**: 2171-2180 (1997).
- [3] Doong, R. A., Chang, S. M., Sun, Y. C., [Solid-phase Microextraction for Determining the Distribution of Sixteen us Environmental Protection Agency Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in water Samples](#), *J. Chromatogr. A*, **879(2)**: 177-188 (2000).
- [4] Wong P. K., Wang J., [The Accumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lubricating oil Over Time—a Comparison of Supercritical Fluid and Liquid–Liquid Extraction Methods](#), *Environ. Pollut.* **112(3)**: 407-415 (2001).
- [5] Zhang Y., Tao S., [Global Atmospheric Emission Inventory of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons \(PAHs\) for 2004](#), *Atmospheric Environment*, **43(4)**: 812–819 (2009).
- [6] Zheng G. J., Richardson B. J., [Petroleum Hydrocarbons and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons \(PAHs\) in Hong Kong Marine Sediments](#). *Chemosphere*, **38(11)**: 2625-2632 (1999).
- [7] Paxéus N., [Organic Pollutants in the Effluents of Large Wastewater Treatment Plants in Sweden](#), *Water Research*, **30**: 1115-1122 (1996).
- [8] Ferrer R., Beltrán J.L., Guiteras J., [Use of cloud Point Extraction Methodology for the Determination of PAHs Priority Pollutants in Water Samples by High-Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection and Wavelength Programming](#), *Analytica Chimica Acta*, **330**: 199-206 (1996).
- [9] King S., Meyer J.S, Andrews A.R.J, [Screening Method for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Using Hollow fiber Membrane Solvent Microextraction](#), *J. Chromatogr. A*, **982**: 201-208 (2002).
- [10] Oliferova L., Statkus M., Tsysin G., Shpigun O., Zolotov Y., [On-Line Solid-Phase Extraction and HPLC Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Using Fluorocarbon Polymer Sorbents](#), *Analytica Chimica Acta*, **538**: 35-40 (2005).
- [11] Rezaee M., Assadi Y., Milani Hosseini M.R., Aghaee E., [Determination of Organic Compounds in Water Using Dispersive Liquid–Liquid Microextraction](#), *J. Chromatogr. A*, **1116**: 1-9 (2006).
- [12] Liu Y., Li H., Lin J.M., [Magnetic Solid-Phase Extraction Based on Octadecyl Functionalization of Monodisperse Magnetic Ferrite Microspheres for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Samples Coupled with gas Chromatography–Mass Spectrometry](#), *Talanta*, **77**: 1037-1042 (2009).
- [13] Zhang Q., Yang F., Tang F., Zeng K., Wu K., Cai Q., Yao – Analyst S., [Ionic Liquid-Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles as an Adsorbent of Mixed Hemimicelles Solid-Phase Extraction for Preconcentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples](#), *Analyst*, **135**: 2426-2433 (2010).
- [14] Zhang S., Niu H., Hu Z., Cai Y., Shi Y., [Preparation of Carbon Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and Their Application for Solid-Phase Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Environmental Water Samples](#), *J. Chromatogr. A*, **1217**: 4757-4764 (2010).

- [15] Han Q., Wang Z., Xia J., Chen S., Zhang X., Ding M., [Facile and Tunable Fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Graphene Oxide Nanocomposites and their Application in the Magnetic Solid-Phase Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Environmental Water Samples](#), *Talanta*, **101**: 388-395 (2012).
- [16] Abdar A., Sarafraz-Yazdi A., Amiri A., [Magnetic Solid-Phase Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in water Samples by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Polypyrrole/Carbon Nanotubes](#), *Journal of Separation Science*, **39**: 2746-2753 (2016).
- [17] Nurerk P., Kanatharana P., [Polyaniline-Coated Magnetite Nanoparticles Incorporated in Alginate Beads for the Extraction and Enrichment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Samples](#), *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-14 (2017).
- [18] Chanda S., Mehendale H. M., "Encyclopedia of Toxicology (Second Edition)", Elsevier (2005).
- [19] Nerín C., [Focus on Sample Handling](#), *Anal. Bioanal. Chem.*, **388(5)**: 1001-1002 (2007).
- [20] Mitra S., Bruhkn R., "Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry", Wiley, newjersey, (2003).
- [۲۱] کیخوائی، مسعود؛ رحمانی، ماشالله؛ مهرپور، مریم، اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری مقدارهای بسیار ناچیز پالادیوم در نمونه های آبی با فناوری یک مرحله‌ای میکرواستخراج مایع-مایع پخش در سرنگ، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳)۳۵: ۸۷ تا ۹۷ (۱۳۹۰).
- [۲۲] قلی پور، نازیلا؛ رحیمی نصر آبادی، مهدی؛ لرکی، آرش، اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری تتربیل پس از پیش تغلیظ به روش میکرواستخراج مایع-مایع پخش، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴)۳۹: ۱۲۷ تا ۱۳۶ (۱۳۹۹).
- [23] Yang P., Chen.W., Wang Ch., [Preparation and in Vitro Cytotoxicity Study of Poly \(Aspartic Acid\) Stabilized Magnetic Nanoparticles](#), *Chem. China.*, **6(1)**: 9-14 (2011).
- [24] Zolgharnein J., Feshki S., "Solid-Phase Extraction and Separation of Brilliant Green by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nano-Particles Functionalized by Sodium Dodecyl Sulphate from Aqueous Solution: Multivariate", *Desalination And Water Treatment*, **75**: 58-69 (2017).
- [25] Zolgharnein J., Feshki S., "Multivariate Optimization for Preconcentration and Separation of Brilliant Green using Magnetite Nanoparticles Functionalized by Cetyltrimethylammonium Bromide", *Journal of Analytical Chemistry*, **74(8)**: 744-755 (2019).
- [26] Zolgharnein J., Choghaei Z., Bagtash M., Feshki Sh., Rastgordani M., Zolgharnein P., [Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Corn Cover Composite for Removal of Alizarin Red S from Aqueous Solution: Characterization and Optimization Investigations](#), *Desalination and Water Treatment*, **57(57)**: 27672-27685 (2016).
- [27] Kazemi M., Zolgharnein J., [Cobalt \(II\) Phthalocyanine Dye Removal from Aqueous Solution Using Cobalt Ferrite Nanoparticles as an Efficient Adsorbent](#), *Water Supply*, **20(7)**: 2547-2563 (2020).
- [28] Wan s., Zheng Y., Liu Q., Yan H., Liu L., [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Coated with Homopolymers of Glycerol Mono\(Meth\)Acrylate and Their Block Copolymers](#), *J. Mater. Chem.*, **15**: 3424-3430 (2005).



- [29] Ma M., Zhang Y., Yu W., Preparation and Characterization of Magnetite Nanoparticles Coated by Amino Silane, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **212**: 219-226 (2003).
- [۳۰] سیدذوالفقار، سعید؛ نعیم پور، فرشته؛ راسخ، بهنام، ترکیبات پلی سیکلیک آروماتیک و توانایی قارچ‌ها در حذف آنها از خاک، *اولین کنفرانس پتروشیمی ایران*، (۱۳۸۷).
- [31] Khodova L.G., Korotaeva E.A., Quantitative Determination of Compounds in Model Acenaphthene-Pyrene Mixtures, *Journal of Structural Chemistry*, **36(2)**: 343-348 (1995).
- [32] Aygu'n S. F., Kabadayi F., Determination of Benzo[a]Pyrene in Charcoal Grilled Meat Samples by HPLC with Fluorescence Detection, *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, **56(8)**: 581-585 (2005).
- [33] Lotfi Z., Identification and Determination of Amounts of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface soil of Nuruddin Abad in GARMSAR. *Iranian Journal of Health and Environment*. **15(3)**: 399-418 (2022).
- [34] Vijayaraghavan K., Won S. W., Yun Y. S., Single-and Dual-Component Biosorption of Reactive Black 5 and Reactive Orange 16 onto Polysulfone-Immobilized Esterified Corynebacterium glutamicum. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47(9)**: 3179-3185 (2008).
- [35] Al-Duri B., Mckay G., Prediction of Binary Systems for Kinetics of Batch Adsorption Using Basic Dyes onto Activated Carbon. *Chemical engineering science*, **46(1)**: 193-204 (1991).
- [36] Shibata Sh., Goto K., Ishiguro Y., Dual-Wavelength Spectrophotometry: Part III. Determination of Arsenazo I in Arsenazo III, *Anal. Chim. Acta.*, **62(2)**: 305-310 (1972).
- [37] Ratzlaff K.L., Natusch D.F.S., Theoretical Assessment of Precision in Dual Wavelength Spectrophotometric Measurement, *Anal. Chem.*, **49(14)**: 2170-2176 (1977).
- [38] Cerda V., Phansi P., Ferreira S., From Mono- to Multicomponent Methods in UV-VIS Spectrophotometric and Fluorimetric Quantitative Analysis - A Review, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **157**: 116772 (2022).
- [39] Thomas O., Brogat M., " UV Spectra Library (Chapter 12)", UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater (Second Edition), Elsevier (2017).
- [۴۰] کیخوئی، مسعود؛ میرمحمدی صدر آبادی، سمانه، کاربرد میکرواستخراج فاز مایع از فضای بالایی - کروماتوگرافی گازی برای تعیین مقادیرهای بسیار ناچیز ایزو آمیل استات، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲) ۳۰: ۷۹ تا ۸۷ (۱۳۹۰).
- [41] Martín, M., Salazar, P., Villalonga, R., Campuzano, S., Pingarrón, J. M., González-Mora, J. L., Preparation of Core-Shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Poly(Dopamine) Magnetic Nanoparticles for Biosensor Construction, *J. Mater. Chem. B*, **2(6)**: 739-746 (2014).
- [42] Yakubu A., Abbas Z., Ibrahim N. A., Hashim M., Effect of Temperature on Structural, Magnetic and Dielectric Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles Prepared via Co-precipitation Method. *PSIJ*, **8(1)**: 1-8 (2015).

[۴۳] ذوالقرنین، جواد؛ فشکی، شهاب؛ راست گردانی، مهدیه؛ درمنکی فراهانی، سعیده، اندازه‌گیری و حذف همزمان رنگ‌های دایرکت قرمز و ری‌اکتیو سیاه از محلول آبی با نانوذرات کبالت فریت عامل‌دار شده با دوپامین به روش طیف سنجی نوری مشتقی و بهینه‌سازی چند متغیره شرایط جذب با طرح تاگوچی، پژوهش‌های شیمی، ۳(۱): ۲۹ تا ۴۰ (۱۳۹۹).

- [44] Basak M., Rahman M. L., Ahmed M. F., Biswas B., Sharmin N., *Calcination Effect on Structural, Morphological and Magnetic Properties of Nano-Sized CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Developed by a Simple co-Precipitation Technique. Materials Chemistry and Physics*, **264**: (2021).
- [45] Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., Escaleira, L. A., *Response Surface Methodology (RSM) as a Tool for Optimization in Analytical Chemistry, Talanta*, **76**(5): 965-977 (2008).
- [46] Atkinson, A. C., Tobias, R. D., *Optimal Experimental Design in Chromatography, J. Chromatogr. A*, **1177**(1): 1-11 (2008).
- [47] Herrero A. Ortiz, M.C. Sarabia L.A., *D-optimal Experimental Design Coupled with Parallel Factor Analysis 2 Decomposition a Useful Tool in the Determination of Triazines in Oranges by Programmed Temperature Vaporization–Gas Chromatography–Mass Spectrometry When Using Dispersive-Solid Phase Extraction, J. Chromatogr. A*, **1288**: 111– 126 (2013).
- [48] Cortada C., Vidal L., Canals A., *Determination of Nitroaromatic Explosives in Water Samples by Direct Ultrasound-Assisted Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Followed by Gas Chromatography–Mass Spectrometry, Talanta*, **85**: 2546– 2552 (2011).
- [49] Ba-Abbad M.M, Kadhum A.A.H, Mohamad A.B, Takriff M.S, Sopian K, *Optimization of Process Parameters Using D-Optimal Design for Synthesis of ZnO Nanoparticles Via Sol–Gel Technique, J. Ind. Eng. Chem.* **19**(1): 99-105 (2013).
- [50] Zhao X., Shi Y., Cai Y., Mou S., *Cetyltrimethylammonium Bromide-Coated Magnetic Nanoparticles for the Preconcentration of Phenolic Compounds from Environmental Water Samples, Environ. Sci. Technol.*, **42**: 1201-1206 (2008).
- [51] Eshaghi Z., Khooni M., Heidari A., *Determination of Brilliant Green from Fish Pond Water Using Carbon Nanotube Assisted Pseudo-Stir Bar Solid/Liquid Microextraction Combined with UV–Vis Spectroscopy-Diode Array Detection, Spectrochimica Acta part a: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **79**: 603-607 (2011).
- [52] Zolgharnein J, Feshki Sh, Rastgordani M, Ravansalar S, *Simultaneous Removal of BASIC BLUE and Toluidine Blue O Dyes by Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Polydopamine Nanoparticle as an Efficient Adsorbent Using Derivative Spectrophotometric Determination and Central Composite Design Optimization, Inorg. Chem. Comm.*, **146**: 110203 (2022).
- [53] Dermanaki Farahani S., Zolgharnein J., *Removal of Alizarin red S by Calcium-Terephthalate MOF Synthesized from Recycled PET-Waste using Box-Behnken and Taguchi Designs Optimization Approaches, J. solid State Chem.*, **315**: 123560 (2022).

- [54] Goudarzy F., Zolgharnein J., Ghasemi J.B., [Determination and Degradation of Carbamazepine Using g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@CuS Nanocomposite as Sensitive Fluorescence Sensor and Efficient Photocatalyst](#), *Inorg. Chem. Comm.*, **141**: 109512 (2022).
- [55] Andersson T.A., Hartonen K.M., Riekkola M.L., [Solubility of Acenaphthene, Anthracene, and Pyrene in Water At 50 °C to 300 °C](#), *J. Chem. Eng. Data*, **50**: 1177-1183 (2005).