

نانوفیبرهای الکترورسی شده پلی اکریلونیتریل به عنوان پوشش جدید برای میکرو استخراج فاز جامد: کاربرد برای پیش تغلیظ و تعیین فتالات ها در نمونه های آب

افسانه ملاحسینی*، سپیده عباسی

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه، آزمایشگاه تحقیقاتی اسپکتروسکوپی، میکرو و نانو استخراج

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۵/۰۴

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۴/۰۷

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۱/۰۷

چکیده

در این تحقیق، برای اولین بار، نانوفیبر الکترورسی شده پلی اکریلونیتریل به عنوان یک جاذب جدید برای میکرواستخراج فاز جامد (SPME)، در اندازه گیری فتالات ها از نمونه های آب معرفی شد. پارامترهای آزمایشگاهی مؤثر بر کارایی SPME با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM)، بر اساس طرح مرکب مرکزی (CCD) بهینه شدند. تحت شرایط بهینه، روش حاضر، دارای منحنی کالیبراسیون خطی در محدوده $1-100 \text{ ng mL}^{-1}$ و ضریب همبستگی (r^2) بیشتر از ۰,۹۹۸ می باشد. تکرارپذیری و تجدید پذیری روش ارائه شده، به ترتیب در محدوده ۳,۸-۴,۳ و ۷,۷-۸,۵ بوده و حدود تشخیص برابر با ۱-۰,۵ ng mL^{-1} بودند.

کلمات کلیدی: نانوفیبر الکترورسی شده، پلی اکریلونیتریل، میکرواستخراج فاز جامد، کروماتوگرافی گازی، فتالات، طرح مرکب مرکزی.

۱- مقدمه

میکرواستخراج فاز جامد (SPME)، تکنیک پیش غلظت و استخراج تعادلی مبتنی بر توزیع آنالیت به درون حجم های کوچک فاز جاذب که عموماً در یک بستر جامد تثبیت شده است در نظر گرفته می شود [۴-۱]. ابتدا، آنالیت ها در جاذب جذب شده و سپس به صورت گرمایی در محفظه تزریق کروماتوگرافی گازی (GC) و یا به وسیله حلال در کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) واجذب شده و مورد تجزیه و تحلیل قرار می گیرند [۵]. از آنجایی که جاذب، مهمترین بخش در روش SPME است، بخش اعظمی از مطالعات به سنتز جاذب های جدید اختصاص یافته اند. سیننیک جذب، به نسبت سطح به حجم جاذب بستگی دارد. نانوفیبرها به عنوان موادی با طول زیاد و قطری کمتر از ۱۰۰۰ نانومتر شناخته می شوند. این دسته مواد نسبت سطح به حجم بالایی دارند و سطح در دسترس موجود بر روی فیبر را افزایش می دهند. روش های گوناگونی برای تولید نانوفیبرها وجود دارد، این روش ها شامل: ترسیب، سنتز قالب، جداسازی فاز و خودمونتاژی می باشند [۷ و ۸].

یکی از روش‌هایی که عموماً برای تولید نانوفیبرها مورد استفاده قرار می‌گیرد، الکتروریسی است. الکتروریسی روشی بسیار ساده با بازده بالا برای تولید پیوسته نانوفیبرها و تثبیت آن‌ها در بسترهای مورد نظر با قطر، ترکیب و مورفولوژی قابل کنترل است [۱۰ و ۹]. این روش، از یک میدان الکتریکی قوی میان یک محلول پلیمری یا پلیمر مذاب و یک جمع‌کننده رسانا استفاده می‌کند. هنگامی که ولتاژ کافی به قطره مایع اعمال شود، یک مخروط تیلور شکل می‌گیرد. در پی ایجاد مخروط، نانوفیبرهای پلیمری بر روی جمع‌کننده متصل به زمین جمع می‌شوند. این روش، در آماده‌سازی جاذب‌های مورد استفاده در میکرواستخراج فاز جامد مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۶-۱۱]. پلیمرها و مخلوط‌های پلیمری بسیاری برای تولید نانوفیبرها به عنوان پوشش برای SPME مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از جمله آنها می‌توان به پلی‌پیرول-پلی‌آمید، پلی‌ایمید-پلی‌اتیلن، پلی‌آنیلین-نایلون ۶ اشاره نمود [۱۹-۱۷].

فتالات‌ها (PAEs) گروهی از دی‌استرهای ارتوفتالیک اسید هستند که با وزن مولکولی بالاتر، مانند دی‌اتیل‌هگزیل‌فتالات (DEHP)، به عنوان روان‌کننده کاربرد گسترده‌ای در صنعت پلیمر دارند و با وزن مولکولی کمتر، مانند دی‌متیل‌فتالات (DMP)، دی‌اتیل‌فتالات (DEP) و دی‌بوتیل‌فتالات (DBP)، به طور گسترده در محصولات آرایشی و بهداشتی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۰]. به دلیل این ویژگی‌ها، تولید و استفاده از فتالات‌ها در سال‌های اخیر رشد چشمگیری داشته‌است. این ترکیبات اثرات شناخته‌شده سرطان‌زایی و ژنتیکی بر انسان و حیوانات دارند [۲۱]. آن‌ها می‌توانند از راه‌های مختلف به طبیعت منتقل شده و از اینرو، غالباً در آب، خاک، هوا، محصولات غذایی و بنابراین در بدن انسان یافت می‌شوند [۲۲]. فتالات‌ها از اولین استفاده خود به عنوان روان‌کننده در دهه ۱۹۳۰، به یکی از گسترده‌ترین آلاینده‌های جهان مدرن تبدیل شده‌اند [۲۳]. از اینرو، درخواست‌های روزافزونی برای روش‌های تجزیه‌ای معتبر و حساس برای کنترل و اندازه‌گیری این ترکیبات در طبیعت وجود دارد [۲۴].

در مطالعه حاضر، نانوفیبرهای الکتروریسی شده پلی‌آکریلونیتریل، به عنوان جاذب جدید در روش میکرواستخراج فاز جامد برای اندازه‌گیری فتالات‌ها در نمونه‌های آب مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای مؤثر در فرآیند SPME با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) بر پایه طرح مرکب مرکزی (CCD) بهینه شد. نتایج نشان دادند که نانوفیبرهای پلی‌آکریلونیتریل (PAN) به عنوان پوششی با ظرفیت بالا در SPME می‌توانند به طور موفق برای استخراج فتالات‌ها از نمونه‌های آب مورد استفاده قرار گیرند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

استانداردهای فتالات‌ها شامل دی‌بوتیل‌فتالات و بیس (۲-اتیل‌هگزیل) فتالات، سدیم هیدروکسید، دی‌متیل‌فرمامید (DMF) متانول و استون از شرکت مرک (آلمان) خریداری شدند. پودر پلی‌آکریلونیتریل نیز از شرکت نانوآزما (ایران) تهیه شد. محلول ذخیره استاندارد فتالات‌ها (1000 ng mL^{-1} از هر یک) در متانول تهیه شد. برای تهیه محلول‌های کاری روزانه، این محلول در آب مقطر رقیق شد تا یک محلول کاری استاندارد (1000 ng L^{-1}) به دست آید.

۲-۲- دستگاهوری

آنالیزهای کروماتوگرافی، توسط کروماتوگراف گازی شیمادزو 2010 (کیوتو، ژاپن) مجهز به تزریق‌کننده انشعابی/غیرانشعابی ۱ و آشکارساز یونش شعله‌ای (FID) انجام گرفت. ستون موئینه BP5 (۵٪ فنیل سیلوکسان/۹۵٪ متیل پلی‌ارگانوسیلوکسان)، دارای طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۰,۲۵ میلی‌متر و ضخامت فاز ساکن ۰,۲۵ میکرومتر (ساپلکو، آمریکا) برای جداسازی ترکیبات هدف به‌کارگرفته شد. هلیوم (خلوص ۹۹,۹۹۹٪) نیز به عنوان گاز حامل با نرخ جریان ثابت ۰,۶ میلی‌لیتر بر دقیقه مورد استفاده قرار گرفت. دمای محفظه تزریق و آشکارساز به ترتیب بر روی ۲۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. برای جداسازی آنالیت‌ها برنامه حرارتی آن مطابق زیر تنظیم شد: ابتدا دمای ستون به مدت ۲ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد ثابت نگه‌داشته شد و سپس با شیب ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت و پس از آن با شیب ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا ۲۷۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد و به مدت دو دقیقه در این دما نگه‌داری شد. دستگاه الکترورسی طراحی و ساخته شده در آزمایشگاه در فرآیند الکترورسی مورد استفاده قرار گرفت. از سیم استیل ضدزنگ با قطر ۰,۳ میلی‌متر به عنوان فیبر SPME استفاده شد که توسط پلی‌آکریلونیتریل الکترورسی شده پوشش داده شد.

۲-۳- الکترورسی PAN

ابتدا پودر PAN در DMF حل شد و سپس برای تهیه یک محلول همگن، به مدت یک ساعت هم‌زده شد و محلول حاصل در سرنگ مخصوص پمپ سرنگی جای‌داده شد. به عنوان جمع‌کننده از سیم استیل ضدزنگ قرارگرفته در ابزار SPME که توسط یک موتور الکتریکی با سرعت ۳۰ دور بر دقیقه چرخانده می‌شود استفاده گردید. سوزن سرنگ حاوی محلول پلیمر و سوزن ابزار SPME به ترمینال‌های منبع تغذیه متصل شدند. فاصله ۱۰ سانتی متری بین الکترودها ایجاد شد. با اعمال ولتاژ ۱۱ کیلوولتی بین دو الکترودها و نرخ جریان $2 \mu\text{L min}^{-1}$ برای پمپاژ محلول پلیمر، نانوفیبرها بر روی سطح جمع‌کننده تشکیل شدند. فرآیند الکترورسی تا هنگامی که پوشش با ضخامت دلخواه به دست آید، ادامه یافت.

۲-۴- فرآیند میکرواستخراج فاز جامد

فرآیند SPME با استفاده از پوشش نانوفیبری PAN بر روی سیم استیل که بر روی ابزار SPME دست ساز سوار شده بود، انجام گرفت. در حین استخراج مستقیم، نمونه‌های آبی با همزن مغناطیسی و با سرعت ۷۰۰ دور در دقیقه، هم‌زده شدند. دمای استخراج با استفاده از یک حمام روغن کنترل شد. در تمامی آزمایش‌ها، ۱۰ میلی‌لیتر آب بدون یون، با DEP و DEHP در غلظت 500 ng L^{-1} آمیخته شد. سپس، ۱۰ درصد سدیم کلرید به محلول‌های نمونه اضافه و کاملاً هم‌زده شد. فیبر پوشش داده شده به صورت مستقیم در محلول غوطه‌ور شد و پس از استخراج در شرایط بهینه، سوزن به محفظه تزریق GC رفته و جداسازی کروماتوگرافی انجام گرفت.

۲-۵- آنالیز داده‌ها و روش‌های آماری

برای تهیه نانوفیبرهایی با نسبت سطح به حجم بالا، پارامترهای مؤثر بر الکترورسی شامل غلظت پلیمر، ولتاژ و فاصله الکترورسی، مورد مطالعه قرار گرفته و بهینه شدند. همچنین برای دستیابی به بهترین کارایی استخراج، مؤثرترین پارامترهای فرآیند SPME یعنی زمان و دمای جذب، pH و قدرت یونی، با استفاده از روش سطح پاسخ مبتنی بر طرح مرکب مرکزی بهینه شدند. در تمامی موارد، طراحی آزمایش و تحلیل‌های آماری با استفاده از مجموعه نرم افزار Design-Expert 7.0.0 نسخه آزمایشی (Stat-Ease Inc., MN, USA) انجام گرفتند.

۳- نتایج و بحث

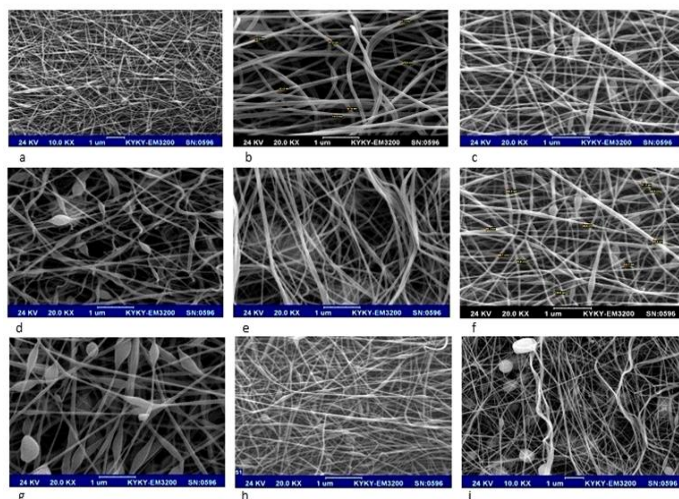
۳-۱- سنتز نانوفیبر PAN

یکی از ویژگی‌های اساسی جاذب‌ها، نسبت سطح به حجم بالا است. موادی با طول زیاد و قطرهایی در مقیاس نانو، نسبت سطح به حجم بالایی دارند. در نتیجه، نانوفیبرهایی با طول بیشتر، قطر کمتر و گلوله‌های کمتر، کارا تر خواهند بود. به منظور تعیین شرایط بهینه برای بهترین کیفیت الکترورسی، اثر غلظت پلیمر، ولتاژ و فاصله الکترورسی مورد مطالعه قرار گرفت. در ابتدا، تأثیر غلظت PAN در محدوده ۱۲-۱۸ (w/v) مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌طور که شکل (1.a) نشان می‌دهد، با افزایش غلظت پلیمر تا ۱۶٪، قطر نانوفیبر کاهش می‌یابد و پس از آن رو به افزایش می‌گذارد. در غلظت‌های پایین، میزان مولکول‌های حلال، بالا بوده و در این حالت، کشش سطحی پایین است و گلوله‌های بیشتری در فیبر شکل می‌گیرند. غلظت محلول نباید از یک میزان معین تجاوز کند، زیرا که ممکن است محلول، حتی پیش از آغاز شدن فرایند، در سر سوزن خشک شده و پمپاژ محلول به درون سوزن، با سختی انجام گیرد. هنگامی که غلظت پلیمر افزایش می‌یابد، به احتمال زیاد ظرفیت جاذب افزایش یافته و به استخراج مؤثرتر منجر می‌شود، اما غلظت بیشتر می‌تواند به شکل‌گیری فیبر ضخیم‌تر و مساحت سطح پایین‌تر که آن نیز به

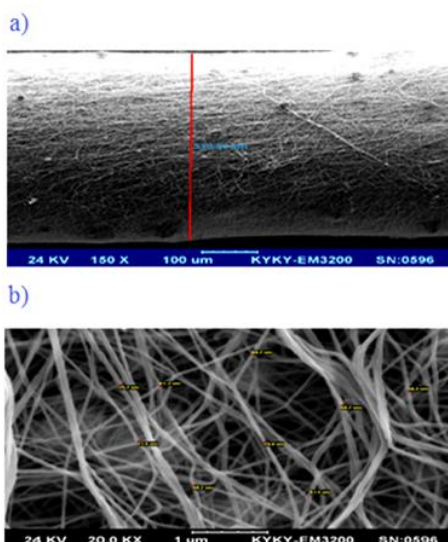
کارایی استخراج پایین منجر می‌شود، ختم‌شود. برای SPME فتالات‌های موردنظر، محلول پلیمری با ۱۶ (%w/v) PAN برای تهیه کردن فیبر به کار گرفته‌شد.

اثر ولتاژ الکتروریسی بر مورفولوژی فیبر، با استفاده از ولتاژهای گوناگون در محدوده ۱۲ تا ۱۸ کیلوولت بررسی شد. همان طور که در شکل (1.b) نشان داده شده‌است، با افزایش ولتاژ اعمال شده، قطر فیبر کاهش یافته و حلال سریعتر تبخیر می‌شود. ولتاژ اضافی، سرعت تحویل محلول را افزایش داده و باعث می‌شود که فیبر، فرصت کافی برای خشک شدن نداشته‌باشد. همچنین در ولتاژهای بالا، فرآیند پخش فیبر مشاهده می‌شود که باعث جلوگیری از تجمع فیبرها بر روی جمع‌کننده می‌شود. در کار حاضر، با اعمال یک ولتاژ ۱۸ کیلوولتی، پخش فیبر شدید بود. با اعمال ولتاژ به مقدار بهینه (16kv)، فیبرها به صورت مؤثرتری الکتروریسی می‌شدند.

به منظور بهینه‌کردن فاصله الکتروریسی، مورفولوژی فیبرها با تغییر دادن فاصله، از محدوده ۸ تا ۱۲ سانتی متر، مورد مطالعه قرار گرفت (شکل 1.c). برای تشکیل فیبرهای مجزا، باید زمان کافی برای تبخیر حلال وجود داشته‌باشد. هنگامی که فاصله میان آند و کاتد کم باشد، فیبرها مسیر کوتاه‌تری را برای رسیدن به جمع‌کننده می‌پیمایند، از طرف دیگر، فاصله کم به افزایش شدت میدان الکتریکی منجر شده و در نتیجه، فیبرها با سرعت بیشتری به جمع‌کننده می‌رسند. هر دوی این عوامل، به تبخیر ناکارآمد حلال و چسبندگی فیبرها منجر می‌شوند. تصاویر SEM نشان می‌دهد که ۱۰ سانتی متر، فاصله بهینه برای تولید نانوفیبرها می‌باشد. در این فاصله، میدان الکتریکی، زمان کافی برای خشک کردن حلال را داشته و فیبرهای یکنواخت‌تری به دست می‌آیند. همچنین، زمان جمع‌آوری نانوفیبرها یکی از مهمترین پارامترهایی است که ضخامت پوشش را تعیین می‌کند. جهت انجام SPME، پوشش باید ضخامت قابل قبولی داشته‌باشد، زیرا که به کارگیری پوشش با ضخامت بسیار پایین، نسبتاً دشوار است. همچنین با افزایش زمان الکتروریسی، ضخامت پوشش افزایش می‌یابد و این امر به افزایش ظرفیت استخراج منجر می‌شود. در کار حاضر زمان الکتروریسی، ۱۰ دقیقه در نظر گرفته‌شد که به تشکیل پوشش با ضخامت ۱۰۰ میکرومتر منجر می‌شود (شکل 2.a). در نهایت پوشش بهینه به شرح ذیل حاصل شد: محلول ۱۶ درصد وزنی پلیمر PAN به مدت ۱۰ دقیقه و با اعمال ولتاژ ۱۶ کیلوولتی و فاصله الکتروریسی ۱۰ سانتی متری در سطح فیبر استیل الکتروریسی شد. همان‌گونه که در شکل (2.b) نشان داده می‌شود، قطر نانوفیبرهای PAN حاصل در محدوده ۵۱-۷۵ نانومتر و بدون گلوله بوده و سطح همواری دارند. یکی از مشکلات پوشش‌های نانوفیبری، به رغم نسبت سطح به حجم بالای آن‌ها، محدودیت پایداری گرمایی آن‌هاست. مطالعات آنالیز حرارتی پوشش PAN حاصل، نشان می‌دهد که این پوشش تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد دچار کاهش وزن شدیدی نشده‌است. از آن جایی که نانوفیبرهای PAN سطح تماس و پایداری حرارتی بالایی دارند، گزینه خوبی برای استفاده به عنوان پوشش در واجذب حرارتی SPME هستند.



شکل ۱- تصاویر SEM نانوفیبرهای الکترورسی شده در شرایط مختلف. a تا c: تأثیر غلظت (۱۲ و ۱۶ و ۱۸ درصد وزنی-حجمی)، d تا f: تأثیر ولتاژ (۱۲ و ۱۶ و ۱۸ کیلوولت)، g تا i: تأثیر فاصله الکترورسی (۸ و ۱۰ و ۱۲ سانتی متر).



شکل ۲- تصاویر SEM پوشش نانوفیبری الکترورسی شده در شرایط بهینه (۱۶ درصد وزنی-حجمی، ۱۶ کیلوولت و ۱۰ سانتی متر)، الف) ضخامت پوشش و ب) قطر نانوفیبرها

۳-۲- بهینه سازی میکرواستخراج فاز جامد مستقیم

در فرآیند میکرواستخراج، پارامترهای مؤثر بایستی برای دستیابی به بهترین شرایط استخراج بهینه شوند. متغیرهایی که می توانند بر کارایی استخراج اثر بگذارند شامل زمان و دمای استخراج، pH و قدرت یونی هستند. همچنین تأثیر زمان واجذب و سرعت هم زدن بر روی سیگنال استخراج نیز مورد بررسی قرار گرفت. زمان واجذب در محدوده ۰٫۵ تا ۵٫۰ دقیقه و در دمای ۲۸۰ درجه سانتی گراد مورد مطالعه قرار گرفت. کارایی واجذب حرارتی با افزایش زمان واجذب از ۰٫۵ دقیقه به ۲ دقیقه، بهبود یافت. سیگنال کروماتوگرافی پس از ۲ دقیقه واجذبی تقریباً ثابت بود. از اینرو، زمان واجذب، دو دقیقه در نظر گرفته شد. سرعت هم زدن می تواند

سینتیک و کارایی استخراج را با افزایش حجم مورد انتقال، افزایش دهد. تأثیر سرعت هم‌زدن بر استخراج تا میزان ۱۰۰۰ دور بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. سرعت هم‌زدن ۷۰۰ دور بر دقیقه به دلیل شکل‌گیری جریان گردابی شدید در محلول نمونه و در نتیجه تولید حباب پیرامون پوشش در سرعت‌های بالاتر، انتخاب گردید.

جدول ۱. سطوح پارامترهای مربوط به طراحی آزمایش

پارامتر	نماد	-۱	+۱	۰	-α	+α
pH	A	۲	۳	۴	۵	۶
دما	B	۳۳	۴۰	۴۷	۵۴	۶۱
زمان استخراج	C	۱۰	۳۰	۵۰	۷۰	۹۰
درصد نمک	D	۴	۱۱	۱۸	۲۵	۳۲

اثر پارامترهای زمان و دمای استخراج، قدرت یونی و pH با استفاده از طراحی آزمایش مورد بررسی قرار گرفت. سطوح هر پارامتر مطابق جدول ۱ انتخاب گردید. پس از انجام آزمایشات مربوط مدل به صورت زیر توصیف شد:

$$R_1 = +7.01 - 1.70 * A + 0.55 * B + 1.74 * C - 1.49 * D - 0.50 * A * B - 0.96 * A * C - 0.47 * A * D - 0.015 * B * C + 3.79 * B * D - 1.01 * C * D + 0.41 * A^2 + 0.83 * B^2 + 0.093 * C^2 + 0.20 * D^2$$

متغیرهای A، B، C و D، به ترتیب، pH، دمای استخراج، زمان استخراج و قدرت یونی می‌باشند.

آنالیز واریانس (ANOVA) انجام گرفته نشان می‌دهد که مدل معنی‌دار می‌باشد (جدول ۲). همچنین، "عدم تطابق" قابل توجه نیست ($p=0.2012$) که نشان دهنده این است که مدل تئوری، با داده‌های تجربی تطابق دارد. نتایج ANOVA همچنین نشان دادند که مقدار F (۹,۳۵) قابل توجه بوده و تنها ۰,۰۱ درصد احتمال دارد که مقدار بالای مدل F، بر اثر تصادف روی دهد. معادله پاسخ، با داده‌های آزمایش با مقدار R^2 برابر با ۰,۹۷۰۳ تطابق دارد.

جهت ارزیابی اثر متقابل دو متغیر بر روی پاسخ، استفاده از نمودارهای سه‌بعدی مدل پیشنهاد می‌شود. در مدل ارائه‌شده، ضریب BD (ضریب تعامل برای مقدار NaCl و دمای استخراج) در شکل 3.a نشان داده شده است. دمای استخراج از ۴۰ تا ۵۴ درجه سانتی‌گراد متغیر بود که بیشترین پاسخ در ۴۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. افزایش بیش از حد نمک اثر نامطلوبی بر بازیابی استخراج فتالات‌ها دارد. از این رو، ۱۱ درصد NaCl در مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفت. اثر ترکیبی نمک و pH در شکل 3.b نشان داده شده است. بیشترین پاسخ در $pH=3$ و ۱۱٪ نمک به دست آمد. در pH اسیدی، مولکول‌های فتالات به فتالیک اسید هیدرولیز می‌شوند. از آن جایی که گروه کربونیل فتالیک اسید، نوکلئوفیل است، این ماده به سرعت با یون‌های هیدروژن درون محلول واکنش نشان داده و یک بار مثبت دریافت می‌کند. گروه عاملی ($-C\equiv N$) در سطح نانوفیبرهای PAN، به دلیل جذب الکترواستاتیک، تمایل

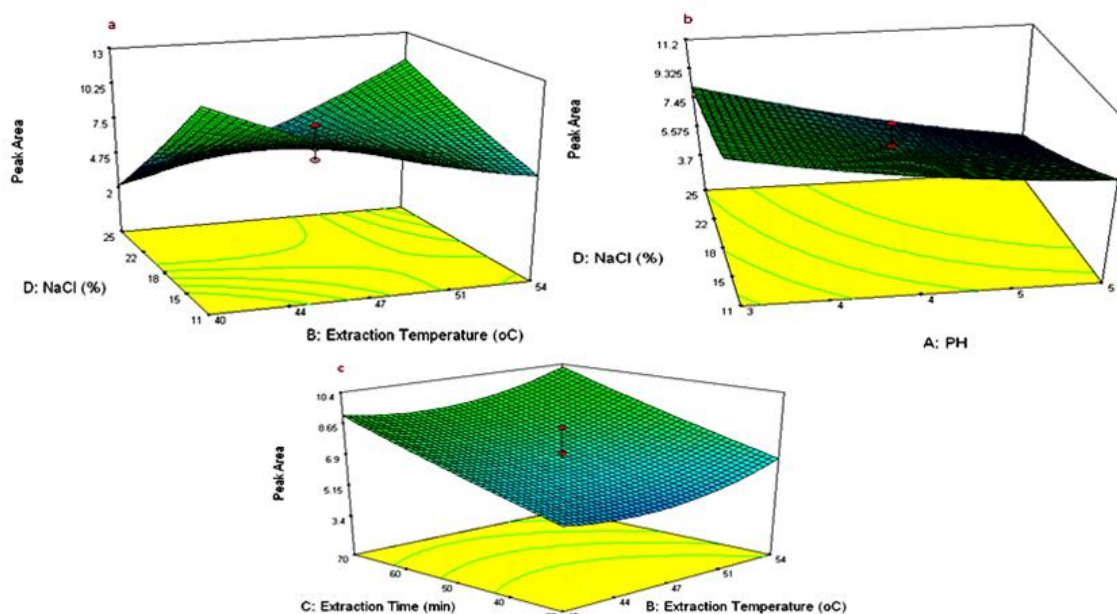
جدول ۲. آنالیز واریانس (ANOVA) برای مدل پیشنهادی

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
دسته	9.78	۱	9.78		
مدل	382.15	۱۴	27.30	9.35	0.0219
pH (A)	23.05	۱	23.05	7.89	0.0483
دما (B)	2.40	۱	2.40	0.82	0.4161
زمان استخراج (C)	48.65	۱	48.65	16.66	0.0151
قدرت یونی (D)	17.82	۱	17.82	6.10	0.0689
AB	1.01	۱	1.01	0.35	0.5881
AC	7.41	۱	7.41	2.54	0.1864
AD	0.87	۱	0.87	0.30	0.6134
BC	1.800E-003	۱	1.800E-003	6.164E-004	0.9814
BD	57.46	۱	57.46	19.68	0.0114
CD	8.16	۱	8.16	2.79	0.1699
A2	3.90	۱	3.90	1.34	0.3122
B2	16.00	۱	16.00	5.48	< 0.0793
C2	0.20	۱	0.20	0.069	0.8058
D2	0.90	۱	0.90	0.31	0.6081
باقی مانده	11.68	4	2.92		
LOF	9.33	۲	4.67	3.97	0.2012
خطای خالص	2.35	2	1.17		

زیادی به گروه عاملی پروتونه دارد؛ از این رو، pH پایین می‌تواند کارایی استخراج را افزایش دهد. شکل 3.C، پاسخ سطح به دست آمده از رسم دمای استخراج در مقابل زمان آن را نشان می‌دهد. کارایی استخراج با افزایش دما و زمان استخراج افزایش می‌یابد. به طور کلی، زمان استخراج یک پارامتر بسیار مهم در فرایند SPME است، زیرا بر ضریب توزیع آنالیت‌ها بین نمونه و پوشش اثر می‌گذارد. از آن جایی که آنالیت‌ها برای انتقال از محلول نمونه به نانوفیبرهای PAN، به زمان کافی نیاز دارند، زمان استخراج، هم به ضخامت و هم به تخلخل پوشش مربوط می‌شود. در پوشش ضخیم‌تر، زمان لازم برای واجذب آنالیت از پوشش ممکن است بیشتر از پوشش‌های نازک‌تر باشد. از سویی دیگر، پوشش‌های ضخیم‌تر، حساسیت بیشتری را فراهم می‌کند. همچنین نانوفیبرهایی با قطر بیشتر، به زمان بیشتری برای دستیابی به تعادل نیاز دارند که بر توزیع آنالیت در نانوفیبرها اثر می‌گذارد. کارایی جذب نانوفیبرهای PAN، با افزایش دما از ۱۰ به ۴۰ درجه افزایش می‌یابد. این مطلب مؤید این است که جذب فرایندی گرماگیر است که تحت تأثیر توزیع قرار دارد. بیشترین کارایی استخراج برای فتالات‌ها در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد که به این معنی است که افزایش دما، نرخ واجذب مولکول‌های فتالات را افزایش داده، مقاومت در برابر توزیع را کاهش داده و در نهایت میزان جذب بر روی نانوفیبرهای PAN را افزایش می‌دهد.

۳-۳- ارزیابی روش

به منظور ارزیابی کارایی روش ارائه شده، گستره خطی، تکرارپذیری، بازیابی و حد تشخیص (LOD) در شرایط بهینه ارزیابی شدند. با مقایسه نتایج روش جدید ارائه شده با دیگر روش ها، گستره خطی مناسب، ضریب همبستگی خوب و حد تشخیص قابل قبول و همچنین بازیابی‌های مناسب (۹۳-۱۰۵) در نمونه‌های آبی مشاهده می‌شود (جدول ۳).



شکل ۳- نمودار سطح پاسخ سه بعدی برهمکنش بین پارامترهای مختلف: الف) دما و قدرت یونی، ب) دما و pH، ج) زمان استخراج و pH، د) pH و قدرت یونی، ه) دما و زمان استخراج و ز) زمان استخراج و قدرت یونی

جدول ۳. ارقام شایستگی میکرواستخراج فاز جامد فتالاتها توسط پوشش نانوفیبری روش حاضر در مقایسه با پوشش های دیگر

روش	پوشش فیبر	آنالیت	گستره خطی (ng mL^{-1})	ضریب همبستگی (r^2)	انحراف استاندارد نسبی (%)	حد تشخیص (ng mL^{-1})	مرجع
DI-SPME-GC-FID ^a	PAN ^d	DBP, DEHP	1-100	0.998	3.8-4.3	0.05-1.0	کار حاضر
MI-SPME-GC-MS ^b	MIP-fiber ^e	DBP	10-1000	>0.989	1.5-5.3	0.002-0.020	[26]
HS-SPME-GC-MS ^c	PDMS/DVB ^f	DMP, DEP	0.1-20	0.9949	> 10	0.003-0.085	[27]
HS-SPME-GC-MS	CW/DVB ^g	DEP, DEHP	0.2-50	>0.8	7.5	0.1-1	[28]

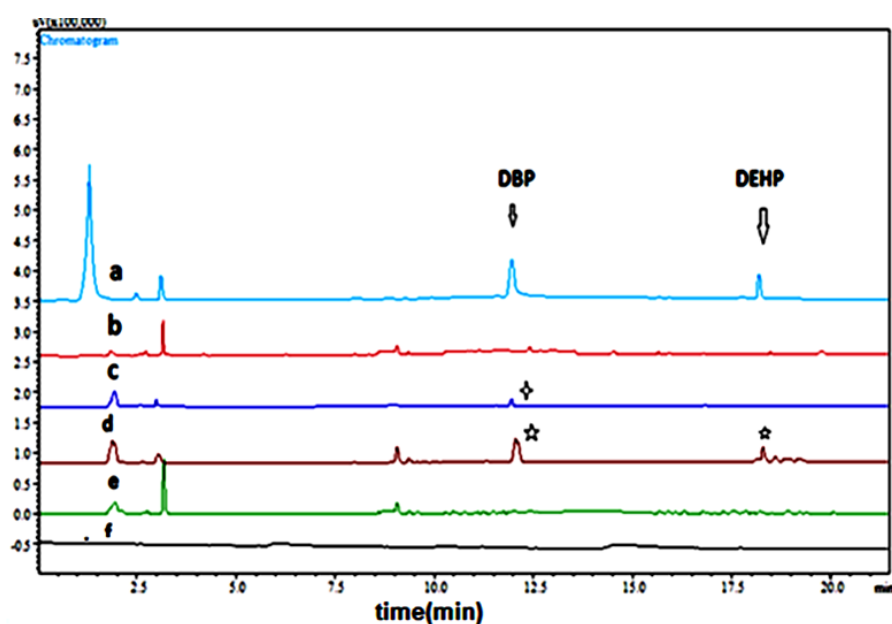
۳-۴- تجزیه نمونه‌های حقیقی

جهت ارزیابی کارایی روش جدید ارائه شده، چهار نمونه آب معدنی از فروشگاه‌های شهر تهران تهیه شد و روش ارائه شده برای تجزیه فتالات‌های مورد نظر به کار برده شد. غلظت دو فتالات در نمونه‌های آب با استفاده از روش افزایش استاندارد تعیین شد (جدول ۴). شکل ۴، کروماتوگرام‌های به دست آمده از SPME-GC-FID را برای نمونه‌های آب، قبل (b-f) و بعد (a) از اسپایک کردن نمونه ۱ با محلول استاندارد دو فتالات (DBP و DEHP) در غلظت 20 ng mL^{-1} را نشان می‌دهد. جداسازی خوب و کروماتوگرام تمیز و بدون حضور پیک‌های مزاحم در کروماتوگرام به دست آمده، نشان دهنده کارایی روش در ماتریس‌های حقیقی می‌باشد.

جدول ۴. نتایج تجزیه ای اندازه گیری غلظت فتالات‌ها بر حسب نانوگرم بر میلی لیتر در نمونه های حقیقی آب توسط روش

SPME-GC-FID

نمونه	آنالیت	غلظت فتالات	مقدار اضافه شده	مقدار به دست آمده
۱	DBP	N.D.	10	10.13 ± 0.43
	DEHP	N.D.	10	9.64 ± 0.36
۲	DBP	5 ± 0.60	10	15.19 ± 0.65
	DEHP	N.D.	10	9.64 ± 0.36
۳	DBP	15 ± 2.03	10	25.32 ± 1.08
	DEHP	9 ± 1.18	10	18.31 ± 0.69
۴	DBP	N.D.	10	10.13 ± 0.43
	DEHP	N.D.	10	9.64 ± 0.36



شکل ۴- کروماتوگرام حاصل بعد از DI-SPME-GC-FID نمونه های آب معدنی (a) بعد از اسپایک نمونه شماره ۱ با مخلوط استاندارد فتالاتها به غلظت 20 ng mL^{-1} بر میلی لیتر و (b-f) قبل از اسپایک نمونه های مختلف. (1) DBP, (2) DEHP

۴- نتیجه گیری

در این مقاله، برای اولین بار با موفقیت یک روش جدید و حساس برای اندازه-گیری فتالات‌ها بر پایه نانوفیبرهای الکتروریسی شده PAN به عنوان پوشش SPME به همراه کروماتوگرافی گازی توسعه داده شد. مشخصات نانوفیبرها و ضخامت پوشش فیبرهای SPME با تغییر پارامترهای الکتروریسی کنترل گردید. از RSM بر پایه طرح مرکب مرکزی برای بهینه کردن پارامترها در کارایی فرآیند میکرواستخراج استفاده شد در مقایسه با دیگر روش‌ها، روش ارائه شده مزیت‌های قابل توجهی از قبیل استخراج بدون استفاده از حلال آلی، دقت خوب، هزینه پایین، تکرارپذیری خوب، بازیابی بالا، زمان استخراج پایین را دارا است. روش توسعه یافته با موفقیت برای تعیین مقدار فتالات‌ها در نمونه‌های آب به کار گرفته شد و نتیجه‌های قابل قبولی به دست آمد.

۵- مراجع

- [1] M. Cordero-Vaca, M.J. Trujillo-Rodríguez, C. Zhang, V. Pino, J.L. Anderson, A.M. Afonso, *Anal. Bioanal. Chem.* **407** (2015) 4615.
- [2] A. Ghiasvand, S. Dowlatshah, N. Nouraei, N. Heidari, F. Yazdankhah, *J. Chromatogr. A* **1406** (2015) 87.
- [3] H. Yu, J. Merib, J.L. Anderson, *J. Chromatogr. A* **1438** (2016) 10.
- [4] H. Bagheri, A. Roostaie, *J. Chromatogr. A* **1324** (2016) 11.
- [5] Z.M. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Compos. Sci. Technol.* **63** (2003) 2223.
- [6] W.E. Teo, S. Ramakrishna, *Nanotechnol.* **17** (2006) R89.
- [7] S.V. Olesik, J.W. Zewe, T.E. Newsome, *J. Chromatogr. A* **1262** (2012) 1.
- [8] T. Ondarçuhu, C. Joachim, *Europhys. Lett.* **42** (1998) 215.
- [9] L. Feng, S. Li, H. Li, J. Zhai, Y. Song, L. Jiang, D. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **41** (2002) 1221.
- [10] P.X. Ma, R. Zhang, *J. Biomed. Mater. Res.* **46** (1999) 60.
- [11] J.D. Hartgerink, E. Beniash, S.I. Stupp, *Science* **294** (2001) 1684.
- [12] N. Bhardway, S.C. Kundu, *Biotechnol. Adv.* **28** (2010) 325.
- [13] H. Bagheri, A. Aghakhani, *Anal. Chim. Acta* **713** (2012) 63.
- [14] W. Teo, S. Ramakrishna, *Nanotechnol.* **17** (2006) R89.
- [15] J.W. Zewe, J.K. Steach, S.V. Olesik, *Anal. Chem.* **82** (2010) 5341.
- [16] X. Kang, C. Pan, Q. Xu, Y. Yao, Y. Wang, D. Qi, Z. Gu, *Anal. Chim. Acta* **587** (2007) 75.
- [17] H. Bagheri, A. Aghakhani, M. Akbari, Z. Ayazi, *Anal. Bioanal. Chem.* **400** (2011) 3607.
- [18] H. Bagheri, H. Najarzadekan, A. Roostaie, *J. Sep. Sci.* **37** (2014) 1880.
- [19] S.V. Fridrikh, H.Y. Jian, M.P. Brenner, G.C. Rutledge, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 144.
- [20] J.W. Zewe, J.K. Steach, S.V. Olesik, *Anal. Chem.* **82** (2010) 5341.

- [21] X. Hou, H. Yu, Y. Guo, X. Liang, S. Wang, L. Wang, X. Liu, , *J. Sep. Sci.* **38** (2015) 2700.
- [22] H. Bagheri, O. Rezvani, S. Banihashem, *J. Chromatogr. A* **1434** (2016) 19.
- [23] A. Go´mez-Hens, M.P. Aguilar-Caballos, *TrAC, Trends Anal. Chem.* **22** (2003) 847.
- [24] A. Peñalver, E. Pocurull, F. Borrull, R.M. Marcé, *J. Chromatogr. A* **872** (2000) 191.
- [25] A. Mollahosseini, M. Toghroli, M. Kamankesh, , *J. Sep. Sci.* **38** (2015) 3750.
- [26] J. He, R. Lv, H. Zhan, H. Wang, J. Cheng, K. Lu, F. Wang, *Anal. Chim. Acta* **674** (2010) 53.
- [27] X.-L. Cao, *J. Chromatogr. A* 1178 (2008) 231.
- [28] R. Stiles, I. Yang, R.L. Lippincott, E. Murphy, B. Buckley, *Environ. Sci. Technol.*, **42** (2008) 2976.